



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Nombre de la tesis:

Síntesis de películas delgadas de Au@TiO₂ mediante ablación láser para su aplicación dentro de los procesos electroquímicos avanzados de oxidación.

Opción de titulación:

Tesis individual

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias

Presenta:

Ing. José Alberto Isidoro Olvera Rodríguez

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2021



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Maestría en Nanotecnología

“Síntesis de películas delgadas de Au@TiO₂ mediante ablación láser para su aplicación dentro de los procesos electroquímicos avanzados de oxidación”

Opción de titulación
Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de Maestro en Ciencias con línea terminal en Nanotecnología

Presenta:

Ing. José Alberto Isidoro Olvera Rodríguez

Dirigido por:

Dra. Karen Esquivel Escalante

Dra. Karen Esquivel Escalante

Presidente

Firma

Dr. Ignacio Sirés Sadornil

Secretario

Firma

Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar

Vocal

Firma

Dr. Carlos Guzmán Martínez

Suplente

Firma

Dra. Janet Ledesma García

Suplente

Firma

Agradecimientos

Quiero agradecer a todos aquellos que ayudaron a que este trabajo se hiciera una realidad, agradecer a dios y a la vida por permitirme finalizar esta etapa en la vida.

Especialmente quiero dar las gracias a mis profesores por todo su apoyo durante este proceso, por todo lo que me enseñaron y compartieron conmigo para mejorar mi formación académica, profesional y personal.

Puntualmente quiero agradecer a Nacho por haberme recibido en Barcelona, por su ayuda y el conocimiento que compartió y toda su contribución a mi trabajo, en verdad muchísimas gracias, sobre todo por la inspiración que has dejado en mí.

A mis amigos Moroni y Alejandro y a mi novia por apoyarme en todo este camino que ha sido largo y bastante tedioso. Pero siempre conté con su apoyo, gracias por escucharme y animarme a no dejar que me rindiera en este proceso.

A lo que más allá de ser mi profesor, mi jefe más allá de ese plano profesional donde te me has dado la oportunidad y la confianza de desarrollarme como investigador y docente, fuiste y eres el amigo que ha estado apoyándome en momentos y decisiones importantes en mi vida, por ti es que hoy pueda escribir estas palabras, jamás podré agradecerte por confiar en mí cuando todo parecía que no podía seguir, por todo muchas gracias.

Por último, quiera dedicar esto a mi familia, a pesar de todo lo que paso siempre me motivaron a seguir y me apoyaron hasta el final, especialmente a mis padres que siempre se preocuparon para que yo pudiera acabar este proceso.

A mi madre que siempre me dio ánimos y me escucho cuando ya no podía más, gracias por esas noches de desvelo y esos consejos que me levantaban en mis momentos de duda.

Por último, a mi papá que aunque físicamente ya no está conmigo este logro es para él, porque a pesar de su partida espero que cada paso que doy honre su memoria. A prácticamente de un año que te fuiste ya puedo decirte "lo logramos papá ya por fin acabamos"

Índice

Introducción.....	2
Antecedentes	7
2.1 Contaminación por fármacos	7
2.1.1 Contaminación por paracetamol	9
2.2 Procesos avanzados de oxidación	10
2.2.1 Fotocatálisis heterogénea	11
2.3 Mecanismo de reacción de los semiconductores en los procesos fotoelectrocatalíticos.....	14
2.3.1 Semiconductores fotocatalisis	16
2.4 Efecto del dopaje sobre el TiO ₂	22
2.4.1 Efecto del oro sobre el TiO ₂	22
2.5 Métodos de producción de películas delgadas de TiO ₂	24
2.5.1 Deposición por pulsos láser (PLD)	24
3.1 Hipótesis.....	29
3.2 Objetivo general	29
3.3 Objetivos particulares	29
4.1 Materiales y métodos	31
4.1.1 Obtención de película delgada TiO ₂	31
4.1.2 Caracterización fisicoquímica del material.....	32
4.1.2.1 Caracterización por medio de XPS	32
4.1.2.2 Caracterización por espectroscopia de retrodispersión de Rutherford.....	32
4.1.2.3 Caracterización por microscopia Raman.....	32
4.1.2.4 Caracterización óptica.....	32
4.1.2.5 Caracterización electroquímica	33

4.1.2.6 Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	33
5.1 Microscopia electrónica de barrido.....	36
5.2 Espectroscopia de electrones fotogenerados por rayos X (XPS).....	37
5.3 Espectroscopia Raman	41
5.4 Espectroscopia de retrodispersión de Rutherford	42
5.5 Espectroscopia UV-vis	44
5.6 Espectroscopia de fotoluminiscencia	46
5.7 Voltamperometría cíclica	48
5.8 Cromatografía líquida de alta resolución.....	50
5.9 Cromatografía de gases/masa	54
6 Conclusiones.....	57
Bibliografía	60
A1 Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.....	78
A2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	79
A3 Espectroscopia de rayos X dispersados (EDS)	81
A4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	82
A5 Espectroscopia Raman.....	84
A6 Espectroscopia de retrodispersión de Rutherford	86
A7 Espectroscopia de UV-vis.....	87
A8 Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	89
A9 Voltamperometría cíclica.....	91
A10 Cromatografía líquida de alta resolución.....	95
A11 Cromatografía de gases-Espectroscopia de masas	97

Índice de imágenes

Figura 2.1 Diagrama de los tres grupos emisores de los contaminantes farmacéuticos.	7
Figura 2.2 Clasificación de los fármacos respecto a su función en el organismo.	8
Figura 2.3 Mecanismo del proceso de fotoelectrocatalisis sobre un semiconductor.	15
Figura 2.4 Estructuras del rutilo y anatasa. La longitud del enlace y ángulos de coordinación de los átomos de Ti están indicados y el apilamiento de los octaedros en ambas estructuras se representa en el lado derecho de la imagen.	18
Figura 2.5 Esquema del sistema de la técnica de PLD.	25
Figura 2.6 En la parte izquierda se muestra las etapas para la generación del plasma en la figura de la derecha esta los componentes de la plumilla que se forma una vez ablacionado el material.	26
Figura 4.1 Esquema del reactor de degradación y sistema de iluminación.	34
Figura 5.1 Micrográficas de la morfología superficial del opto electrodo generado a partir de la técnica PLD $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$, imagen a aspecto general, imagen b zoom a la superficie del electrodo.	36
Figura 5.2 Análisis EDS de la superficie del electrodo $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$.	36
Figura 5.3 Espectro XPS general de la película delgada.	37
Figura 5.4 Espectro XPS de titanio.	38
Figura 5.5 espectro XPS de oro.	39
Figura 5.6 Espectro XPS de oxígeno.	40
Figura 5.7 Espectro XPS de carbono.	40
Figura 5.8 Espectro Raman de la película de $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$ en fase rutilo.	41
Figura 5.9 Espectro general de la película delgada mediante la técnica de RBS.	43
Figura 5.10 Señales particulares de los elementos presentes en la película, figura 5.10a corresponde a la señal del titanio y la figura 5.10b es la señal que es correspondiente a las capas de oro.	43

Figura 5.11 Espectro de transmitancia comparativo entre el sustrato, película de TiO ₂ y película TiO ₂ /Au/TiO ₂ .	44
Figura 5.12 Gráfica de Tauc para las películas delgadas de TiO ₂ y TiO ₂ /Au/TiO ₂	45
Figura 5.13 Espectro de transmitancia comparativo entre el sustrato, película de TiO ₂ y película TiO ₂ /Au/TiO ₂ .	46
Figura 5.14 Comparación de espectro de fotoluminiscencia entre TiO ₂ y TiO ₂ /Au/TiO ₂	47
Figura 5.15 Espectro de fotoluminiscencia de la película TiO ₂ /Au/TiO ₂ .	47
Figura 5.16 Voltamperograma de oro.	48
Figura 5.17 Voltamperograma de TiO ₂ .	49
Figura 5.18 Voltamperograma de TiO ₂ /Au/TiO ₂ .	49
Figura 5.19 Curvas de degradación del paracetamol, ensayos de la degradación sin iluminación UV.	51
Figura 5.20 Curvas de degradación del paracetamol, ensayos de la degradación con iluminación UV.	51
Figura 5.21 Curvas de degradación del paracetamol, ensayos de la degradación con iluminación UV.	52
Figura 5.22 Curva de degradación utilizando proceso mixto de PEC y PEF	53
Figura 5.23 Ruta de degradación del paracetamol.	54
Figura A1 Diagrama de los componentes un microscopio electrónico de barrido. (Adaptación de la referencia 100)	80
Figura A2 Casos de interacción del fotón con la materia. (Adaptación de la referencia 105)	83
Figura A3 Esquematización del efecto fotoeléctrico	84
Figura A4 Tipos de dispersión en la microscopia Raman.	85
Figura A5 Esquema de la colisión de partículas durante el análisis de RBS. (adaptación de la referencia 111)	86
Figura A6 Interacción de la energía con la materia durante el análisis de espectroscopia UV-vis.	88
Figura A7 Diagrama electrónico de las excitaciones de los niveles energéticos y sus procesos (fluorescencia y fosforescencia)	90

Figura A8 Esquema de los componentes en la señal obtenida en una voltamperometría cíclica. (adaptada de la referencia 123)	91
Figura A9 proceso de separación y cuantificación de los componentes de una mezcla. (adaptación de la referencia 126)	95
Figura A10 esquema del proceso de análisis gases-masa. (imagen recuperada y adaptada de http://doi.editoracubo.com.br/10.4322/sc.2012.010)	98

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Índice de tablas

Tabla 1.1 Resumen de algunos trabajos ya hechos, que utilizan un fotoánodo a base de TiO_2 .	5
Tabla 2.1 Resumen de las características del dióxido de titanio de la fase anatasa y rutilo.	17
3Tabla 2.2 Parámetros de red de los átomos que componen la celda unitaria del TiO_2 en fase anatasa y rutilo.	19
4Tabla 4.1 Valores cinéticos para los ensayos de degradación de paracetamol	53

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Lista de acrónimos

•OH: Radical hidroxilo

Luz UV: Luz ultravioleta

TiO₂: Dióxido de titanio

eV: Electronvoltio

MeV: Mega-electronvoltio

Au: Oro

Ag: Plata

Pt: Platino

O: Oxígeno

Si: Silicio

Fe: Hierro

V: Vanadio

Ti: Titanio

Na₂SO₄: Sulfato de sodio

O^{2•}: Radical superóxido

O₃: Ozono

H₂O₂: Peróxido de hidrógeno

Fe²⁺: Ion ferroso

Au¹⁺: Ion aurouso

Au³⁺: Ion áurico

KOH: hidróxido de potasio

Ag/AgCl: Plata /cloruro de plata

Nd:YAG: Laser de neodimio

Torr: Unidad de presión

nm: Nanómetro

mM: Milimolar

PLD: deposición por pulsos láser

POA: Procesos de oxidación avanzados

E_g: Energía de activación

BV: Banda de valencia

BC: Banda de conducción

FEC: Foelectrocatalisis

XPS: Espectroscopia de electrones fotogenerados por rayos X

PL: Espectroscopia de fotolumiscencia

UV-vis: Espectroscopia de luz Ultravioleta-visible

RBS: Espectroscopia de retrodispersion de Rutherford

HPLC: Cromatografia de liquidos de alta eficiencia

SEM: Micrografia de barrido electronico

EDS: Espectroscopia de energia dispersa

EFA: Espectroscopia foto acustica

UVA: Luz ultravioleta A

FEC: Foto-electrocatalisis

FEF: Foto-electrofenton

PEOA: Procesos electroquimicos de oxidacion avanzada

PC: Fotocatalisis

mg/L: miligramos por litro

mL: Mililitro

Lmin⁻¹: Litro por minuto

cm²: centimetro cuadrado

Capítulo I

(Introducción)

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Introducción

Actualmente la contaminación de agua por compuestos orgánicos, los cuales provienen de actividades como la industria, agricultura y la urbanización han ido tomando mayor relevancia los últimos años, ya que la naturaleza y composición de estos contaminantes los hace persistentes a los tratamientos químicos o biológicos que se emplean comúnmente en el tratamiento de aguas y su remoción es prácticamente nula, en consecuencia, la presencia de estos compuestos ha sido detectada en ríos, lagos y océanos, lo cual es un factor de riesgo inherente ya que de estas fuentes proviene el agua que se utiliza para las actividades humanas. [1], [2].

De los contaminantes emergentes que han causado mayor interés en encontrar un proceso eficaz para su remoción, son los pertenecientes a la familia de los fármacos, los cuales son un grupo de sustancias químicas orgánicas que tienen un amplio uso en el mundo; pero también se tiene un mal manejo de sus residuos, esto ha causado que su presencia en el agua se convierta en un problema de salud pública y ambiental por los efectos secundarios que puede causar en la flora y fauna [2–4].

La presencia de fármacos en general sobre los efluentes en plantas de tratamiento va de 16 mg/L a 373 mg/L, este valor depende de la zona y el tipo de procesos a la cual se someten las aguas residuales [3].

Uno de los fármacos que más son usados es el paracetamol (N-(4-hidroxifenil) acetamida); un estudio en el año 2000 lo coloca como una de las drogas más prescritas; tan solo en ese año 400 toneladas fueron consumidas en Inglaterra y un reflejo de la contaminación por este tipo de fármaco es que los efluentes acuosos en la unión europea llegan a ser más de 6 mg/L y en los Estados Unidos de América llega a ser más de 10 mg/L [3], [5], [6].

Los métodos actuales para el tratamiento de aguas contaminadas se basan en procesos fisicoquímicos, biológicos y electroquímicos [5], [7–10]. Comparando cada

una de estas técnicas, las fisicoquímicas son muy costosas y regularmente poco efectivas, en específico cuando se trata sobre colorantes y fármacos. Los procesos biológicos en comparación con el anterior produce menos fangos y son baratos, en adición son amigables al ambiente; pero su mayor desventaja es que ocupan mucho tiempo para realizar el proceso y requieren de grandes áreas para que sean eficientes [9].

En los últimos años, los procesos avanzados de oxidación han tomado relevancia, ya que han mostrado ser más efectivos para la remoción de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en los efluentes acuosos [11–13]. Este tipo de proceso se basa en la producción de un radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) [14], [15], el cual es capaz de degradar eficientemente este tipo de compuestos orgánicos. Este radical tiene un poder de oxidación estándar de 2,8 V (SHE) y una constante de reacción con un amplio grupo de contaminantes del orden de 10^6 a $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [16]. El tiempo de vida de este es de unos cuantos nanosegundos en el agua, lo cual permite que este radical se elimine del sistema por sí solo. Este tipo de procesos se utilizan en sistemas químicos, fotoquímicos y fotocatalíticos [11], [15], [17–19].

El proceso de fotocatalisis utiliza un semiconductor el cual a ponerlo bajo radiación de luz UV o solar, promueve la generación del par electrón-hueco, donde se origina el radical hidroxilo sobre su superficie, el cual como ya se hizo mención puede degradar los contaminantes orgánicos [8], [19–22]. La ventaja de usar esta técnica es que en comparación de las otras que ya se plantearon anteriormente ofrece una no toxicidad, es una tecnología relativamente barata, no produce contaminantes secundarios y puede alcanzar la mineralización total [5], [10], [23–25].

Un problema con la fotocatalisis es que se ve restringida por su baja eficiencia fotónica, pero el mayor problema que se presenta en este proceso es la rápida recombinación de cargas [20], [26]. Una solución que se propuso para mitigarlo es la combinación de la fotocatalisis con procesos electroquímicos, de esta manera se promueve una mejor separación de las cargas fotogeneradas, en consecuencia, se obtiene una mayor eficiencia en la mineralización.

Para lograr este tipo de procesos se utiliza un fotoánodo [2], [7], [22], [27], [28], por el cual se hace circular una corriente al mismo tiempo que se irradia con luz UV.

El dióxido de titanio (TiO_2) es de los semiconductores más ampliamente usados en los procesos de fotocátalisis, las características principales de este material son: gran estabilidad química, bajo coste de producción y fácil disponibilidad, pero este material para su uso a gran escala tiene algunos problemas; el más importante es su energía de activación, ya que es de 3,2 eV en la fase anatasa y de 3,0 eV para la fase rutilo [12], [15], [22], [29], [30].

La fase con mayor actividad fotocatalítica de este material es la anatasa, sin embargo la mayor efectividad la presenta una mezcla de fases (80-20 anatasa/rutilo) [21]; El rutilo ofrece una mayor estabilidad termodinámica debido a su estructura cristalina; en consecuencia su uso en procesos de fotoelectrocátalisis se obtiene una solidez en el sistema.

Para mejorar el rendimiento en el proceso de fotocátalisis del material, este se dopa con metales de transición (Au, Ag y Pt) [9], [13], [15], [20], [28], esto con el fin de crear barreras de Schottky cuando las nanopartículas del metal entran en contacto con la titania; con esto se consigue que se generen electrones fotogenerados de la estructura del titanio hacia la nanopartícula del metal, provocando un tiempo de separación de cargas más prolongado y por consecuencia se mejora el proceso de fotocátalisis [10], [22], [31].

Pero dopar el material con oro o plata, ofrece otra ventaja, la cual es que gracias a su plasmón superficial fomenta que se tenga una mayor absorción de luz, esto podría beneficiar al material para que sea activo bajo luz visible; por lo tanto, pueda ser usado bajo efecto de esta misma [14], [17], [22], pero se debe considerar qué parámetros como la forma, tamaño y cantidad de las nanopartículas de oro que se encuentren soportadas en la matriz del TiO_2 pueden alterar el efecto del plasmón superficial.

Actualmente hay varios trabajos que reportan el crecimiento de películas delgadas de TiO_2 por diferentes técnicas [9], [12], [28], [29], [31], [32], entre las cuales se

encuentran evaporación térmica, sputtering, sol-gel, electrodeposición, depósito por evaporación química y por pulsos láser; algunos trabajos que usan películas delgadas se resumen en la Tabla 1.1. Las características del depósito dependen de la técnica empleada para su deposición al usar la técnica de pulsos láser (PLD), se tiene que las propiedades ópticas y electrónicas del material se ven favorecidas [29], [33].

Tabla 1.1 Resumen de algunos trabajos ya reportados en la bibliografía, que utilizan un fotoánodo a base de TiO_2 .

Contaminante	C_0 (mgL^{-1})	Condiciones experimentales	% Remoción	%Remoción TOC
Azul ácido 7	20	pH 3,4, $E_{\text{anod}} = +0,68$ V (SCE), 11 W UVC, 1h	90	-
Naranja de metilo	10 y 20	165 mL de solución, $E_{\text{anod}} = +0,67$ V, 125 W UV, 2 h	100	-
Colorante de cuero triazo	10	70 mL de solución (0,1 M KCl), 35°C , $E_{\text{anod}} = +0,8$ V (Ag/AgCl), 125 W UV, 8 h	98	-
Naranja de metilo	20	350 mL de solución (0,1 M Na_2SO_4), pH 2,0, $E_{\text{anod}} = +0,75$ V (Ag/AgCl), 350W UV, 150 min	97	-
Reactivo naranja 16		70 mL de solución (0.1M KCl), pH	100	-
Reactivo negro 5	100	3,35, 30°C , $E_{\text{cel}} = +5$ V, 125 W UV, 5 h	92	-
Reactivo rojo RB 133			70	-
Rodamina	5	20 mL de solución (0,1 M fosfatos), pH 7, $E_{\text{anod}} = +0,8$ V (Ag/AgCl), 500 W Xe por 2 h	53	-

La técnica de PLD se ha utilizado por más de una década para obtener depósitos de alta calidad; esta técnica como su nombre lo indica usa pulsos láser de alta energía (aproximadamente $108 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) para fundir, evaporar y ionizar material y depositarse en un sustrato en el evento de ablación, se produce una pluma de plasma, esta se expulsa rápidamente hacia la superficie del sustrato, provocando que se crezca la película del material depositado [29], [33].

Capítulo II

(Marco teórico)

Antecedentes

2.1 Contaminación de aguas por fármacos

Los productos farmacéuticos son compuestos que se emplean ampliamente a nivel mundial, ya sea para combatir o prevenir enfermedades, para esto se utiliza una amplia variedad de miles de moléculas activas de diferentes tipos y día a día van cambiando debido a las necesidades de la población [3], [31], [34].

La contaminación por este tipo de productos ha cobrado interés, ya que se han detectado una gran variedad de estos compuestos incluyendo hormonas, antibióticos, analgésicos, tranquilizantes y hasta productos de quimioterapia [18].

Este tipo de contaminante ha sido encontrado en aguas superficiales, subterráneas e incluso en el agua potable. Esta contaminación no solo se debe a las excreciones, en las cuales gran parte de fármaco que entra al organismo es desechado del cuerpo sin haber sido metabolizado, sino que también se debe a que no se tiene un correcto protocolo durante su fabricación y en su disposición de los desechos generados. Los productos farmacéuticos pueden llegar al ambiente de diferentes maneras (Figura 2.1) generalmente son tres grandes grupos la industria, hospitales y el desecho doméstico [35].

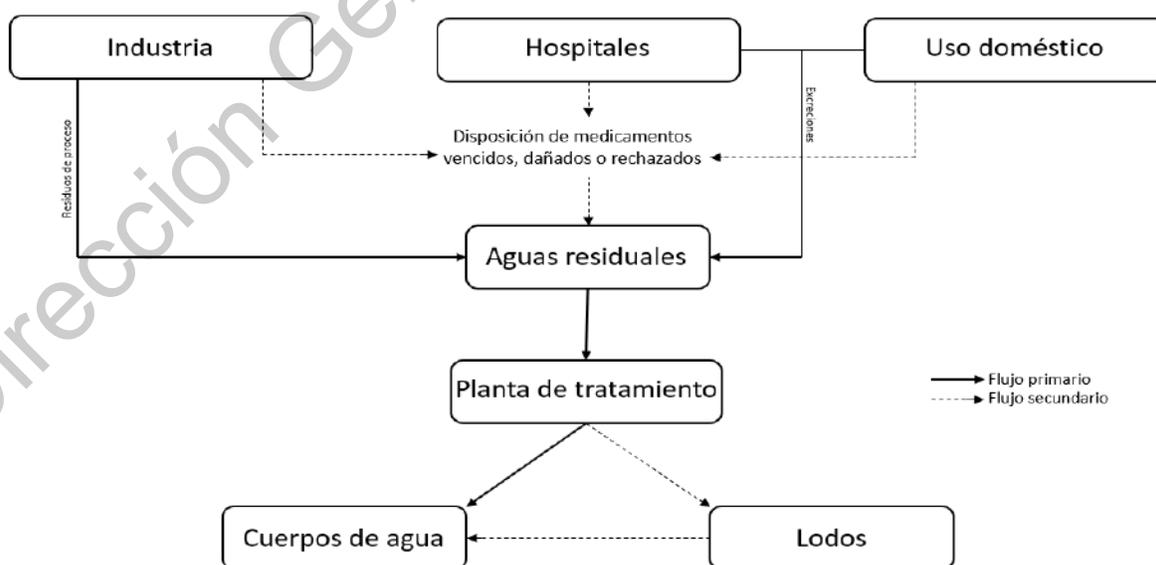


Figura 2.1 Diagrama de los tres grupos emisores de los contaminantes farmacéuticos.

Un gran problema con los medicamentos es que se diseñan para ser persistentes y así poder brindar un efecto terapéutico prolongado, por lo que una vez que entran en contacto con los efluentes acuosos forman parte de la cadena alimenticia, este efecto se da debido a que cerca de un 30% de los medicamentos son lipofílicos es decir solo se disuelven en grasas [36], los medicamentos que se encuentran en los efluentes acuosos pertenecen a diferentes clases terapéuticas (Figura 2.2), los cuales provienen de los focos de contaminación ya mencionados.



Figura 2.2 Clasificación de los fármacos respecto a su función en el organismo.

Aunque la concentración de fármacos en los efluentes acuosos es relativamente baja, los efectos a largo plazo de la exposición a bajas dosis de estos no está estudiado y se desconocen los trastornos a la salud que pueden generar y de aquí nace el termino de contaminante emergente (un contaminante que ya existía, pero se había ignorado) [37].

El grupo de los antiinflamatorios (paracetamol, ibuprofeno, diclofenaco, naproxeno y ácido acetilsalicílico) es uno de los que más llama la atención ya que son los

fármacos que más accesibles son para su consumo a nivel mundial, los efectos que se han comprobado hasta ahora es la inhibición en el crecimiento y movilidad sobre algunas funciones en vertebrados (no mamíferos) e invertebrados [37].

De estos medicamentos anteriormente mencionados el paracetamol es uno de los más utilizados ya que anualmente se producen cerca de 14500 toneladas para poder satisfacer la demanda en su consumo [21],

2.1.1 Contaminación por paracetamol

Como se mencionó en la sección anterior un de los medicamentos más utilizados es el paracetamol, esto es debido a que es un analgésico, antipirético seguro y eficaz, pero a pesar de que es un medicamento seguro, como ya se mencionó, su mal uso y disposición causan los problemas de contaminación, algunos de los efectos a la salud que puede causar son, hepatotoxicidad con dosis de 325 mg que también pueden provocar daños en los riñones, corazón y sistema nervioso central, genero insuficiencia hepática fulminante al igual que puede causar la muerte, otros efectos es, que en las mujeres embarazadas causa abortos espontáneos, nacimientos prematuros y muerte fetal en el segundo trimestre. Aunque el paracetamol presenta una alta hidrosolubilidad y por medio de sulfonación o gluconación, un metabolito secundario de este es el N-acetil-4-benzoilquinoneimia, es más toxico y persistente que el compuesto original [38], [39].

La vía en la que esta droga se introduce al medio ambiente es por medio de las excreciones de heces y orina, al igual que por mecanismos antropogénicos, como la descarga del paracetamol por uso humano, metabolismo post-consumo (desecho de este a través de los baños, esta manera es la principal responsable de la presencia en los ecosistemas) [39]. Por tal motivo es evidente que en las zonas donde se tiene mayor uso de este medicamento, los casos por intoxicación sean mayores debido a la biodisponibilidad en el ambiente (efluentes acuosos) [40].

Es por lo mencionado anteriormente que este medicamento es considerado como un contaminante orgánico emergente en los efluentes acuosos, ya que pueden presentar toxicidad aguda y crónica en las personas y organismos expuestos a

estos cuerpos de agua también pueden bioacumularse en el ecosistema [41], [42]. La alta distribución ambiental del paracetamol, sus metabolitos y sus posibles efectos citotóxicos han aumentado la preocupación para el desarrollo de procesos que permitan su eliminación [6].

Debido a la presencia de este tipo de contaminación es que se han buscado métodos más efectivos para el tratamiento de estos. Una alternativa es el uso de los procesos de oxidación avanzada, los cuales facilitan la degradación de los componentes orgánicos en comparación a los tratamientos tradicionales de agua.

2.2 Procesos de oxidación avanzada

La ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2), procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2), oxidación electroquímica y fotocatalisis heterogénea forman parte de los procesos de oxidación avanzados (POA). Estos procesos se basan en producir cambios fisicoquímicos, los cuales producen cambios en la estructura química de los contaminantes [2], [9], [18], [31].

Este tipo de procesos se basan en la oxidación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos hasta el punto de transformarlos en dióxido de carbono y agua, con esto se logra alcanzar una mineralización completa.

Los POA son aquellos que involucran la generación y el uso de las especies oxidantes, principalmente el radical hidroxilo ($\bullet OH$), el cual se puede producir mediante reacciones fotoquímicas y poseen una alta efectividad en la oxidación de materia orgánica [33], [43–46].

Algunas de las ventajas de usar los POA respecto a los métodos tradicionales para la remoción de contaminantes orgánicos son:

- La fase del contaminante no cambia.
- Se puede alcanzar una mineralización completa.
- Los subproductos que se forman son en baja concentración o en algunos casos no se generan.

Dentro de este tipo de procesos, uno de los más utilizados es la fotocatalisis heterogénea; esto se debe a que es de los procesos más eficientes para alcanzar la oxidación de los compuestos orgánicos presentes en efluentes acuosos [4].

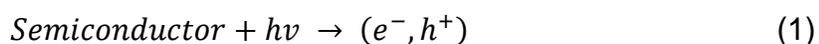
2.2.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que ocurre cuando un semiconductor fotocatalítico se irradia con energía en forma de luz, es decir absorbe fotones con una energía igual o mayor a su energía de activación (E_g); con esto se promueve el movimiento de cargas (electrones) de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), lo cual genera pares electrón/hueco (ecuación 1) [1], [10], [20], [47], [48].

Los electrones y huecos que se producen reaccionan con el agua y el oxígeno, para formar radicales libres muy reactivos sobre la superficie del semiconductor; de esta manera se da una degradación de una gran variedad de contaminantes orgánicos. El oxígeno presente en la solución reacciona con los electrones generados produciendo los radicales superóxidos (O_2^-) (ecuación 2), y los huecos reaccionan con el agua produciendo el radical hidroxilo ($\bullet OH$) (ecuación 3); estos últimos son los principales en el proceso de mineralización del contaminante (ecuación 4) debido a su potencial estándar de oxidación $E_0 = 2,8$ eV, al igual que se puede presentar la protonación de un radical superóxido (ecuación 5), que igual cumple un papel en la catálisis de compuestos [49].

Para este proceso se han planteado las siguientes reacciones [50]:

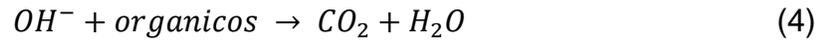
Fotoexcitación



Absorción de oxígeno



Ionización del agua



Protonación de superóxidos



Entre las características más importantes en la fotocatalisis heterogénea, que la hacen viable para el tratamiento de los efluentes acuosos contaminados son [51]:

- El proceso se puede realizar bajo condiciones ambientales.
- El oxígeno que se requiere para la reacción puede ser tomado de la atmósfera.
- El catalizador es reutilizable.
- El catalizador tiene gran versatilidad para unirse con diferentes sustratos.
- Su operación puede ser a flujo continuo

Pero uno de sus principales problemas que enfrenta este proceso es que tiene una eficiencia fotónica baja; esto es debido a la rápida recombinación del par electrón/hueco [7], [11], [14], [20], [22], [27].

Una solución para este problema se encuentra en los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA) [9], estos procesos tienen ciertas ventajas como:

- Alta eficiencia energética.
- Fácilmente automatizable.
- Opera bajo condiciones ambientales.
- Gran versatilidad.

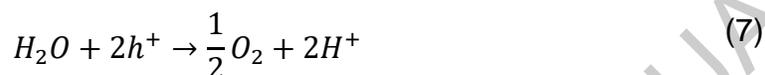
La combinación de los procesos fotocatalíticos con los electroquímicos se conocen como fotoelectrocatalisis (FEC) [2], [9] (ecuación 6); aquí se utiliza el semiconductor como fotoánodo (ecuación 7), el cual se irradia con luz y simultáneamente se le agrega un potencial eléctrico externo (ecuación 8); con esto se puede separar las cargas del par electrón/hueco (ecuación 9) y mejora la mineralización del proceso.

Las reacciones que ocurren en este proceso son las siguientes [52], [53]:

Excitación de semiconductor con luz



En el ánodo



En el contraelectrodo



La reacción total



En este tipo de procesos la generación de radicales hidroxilos es de vital importancia, ya que estos son los responsables de llevar a cabo los procesos de oxidación de los contaminantes.

2.2.1.1 Rol de los radicales hidroxilos

Como se mencionó en la sección anterior para alcanzar la mineralización en los procesos de fotocatalisis o fotoelectrocatalisis, pueden existir algunos compuestos hidroxilados; esto se puede generar por dos razones [9], [14], [15]: la primera es por un ataque homolítico de dicho radical, o bien, por la hidratación de un intermedio oxidado, con esto se puede inferir que en la fotocatalisis existen procesos competitivos entre los radicales $\bullet OH$ generados y las trampas de huecos [4], [9], [15], [28].

Las superficies de los óxidos metálicos que se utilizan en estos procesos suelen tener una densidad superficial de entre 4 o 5 grupos hidroxilo por nanómetro cuadrado [15], [43], [54].

Los radicales que se encuentran enlazados a la superficie, son químicamente equivalentes a una superficie capaz de retener huecos. Esta presencia puede ser debido a la acción de moléculas de agua adsorbidas. La presencia de intermediarios oxidados sugiere que los radicales $\bullet\text{OH}$ que están adsorbidos sobre la superficie se comportan como trampas de huecos, que mediante difusión de estos en el medio se origina la hidroxilación secundaria, es decir que la mayor parte de las cargas atrapadas sean por la formación de los grupos $\bullet\text{OH}$ en la superficie que promueven la oxidación primaria de los sustratos adsorbidos antes de difundirse en el seno de la disolución [46]–[48].

Dado que la velocidad de recombinación de los electrones y huecos fotogenerados se da de una manera rápida, la transferencia interfacial de los electrones es competitiva desde un punto cinético; cuando un óxido metálico se encuentra en solución los grupos hidroxilo o las moléculas de agua que interactúan con la superficie, actúan como trampas superficiales de los huecos fotogenerados; con esto se forman radicales hidroxilo en la superficie [23], [48], [49], que pueden actuar en los procesos de transferencia de carga con grupos funcionales específicos y que ya han sido pre-adsorbidos sobre la superficie.

La transferencia de carga que sucede entre la superficie del óxido y la molécula adsorbida causaran una alteración entre los posibles estados excitados que se pueden generar; estos cambios espectrales se asocian al desplazamiento o ensanchamiento de las bandas de absorción [20], [28], [29].

2.3 Foelectrocatalisis y mecanismos de reacción de los semiconductores.

Para el proceso de la fotocatalisis se tiene un rendimiento considerable en el desempeño del material catalizador, pero el problema que se tiene en los métodos tradicionales, es que se tiene una limitante en el tiempo de recombinación y si se usa suspendido en polvos, el problema se da al final del proceso, ya que para separar las nanopartículas del agua implica un proceso adicional de separación, para esto se sacrifica una pérdida considerable de área superficial ya que se fija sobre un sustrato, pero esta pérdida puede ser compensada si el catalizador fijado

sobre el sustrato se usa como fotoánodo en un sistema de fotoelectrocatalisis [59], [60].

La fotoelectrocatalisis funciona de la misma manera que la fotocatalisis, solo que se aplica ya sea un valor de potencial constante o una densidad anódica de corriente constante, esto se hace con el fin de facilitar la extracción del electrón foto inducido a un circuito externo; con esto se obtiene una mayor duración en la separación de cargas y de esta manera mejorar el desempeño del proceso.

En el caso particular de la titania al estar conectado a un circuito externo la generación de huecos en el material se ve mejorada; esto es consecuencia de que un mayor número de electrones son desprendidos del ánodo para dirigirse al cátodo. De esta manera no solo tiene presencia los radicales hidroxilo, sino que también en presencia de oxígeno en la solución se genera especies reactivas de éste, además que los contaminantes orgánicos pueden reaccionar directamente sobre la superficie de la titania en los sitios activos de los huecos [61], [62]. En la Figura 2.3 se esquematiza el proceso del catalizador cuando está bajo un sistema eléctrico externo.

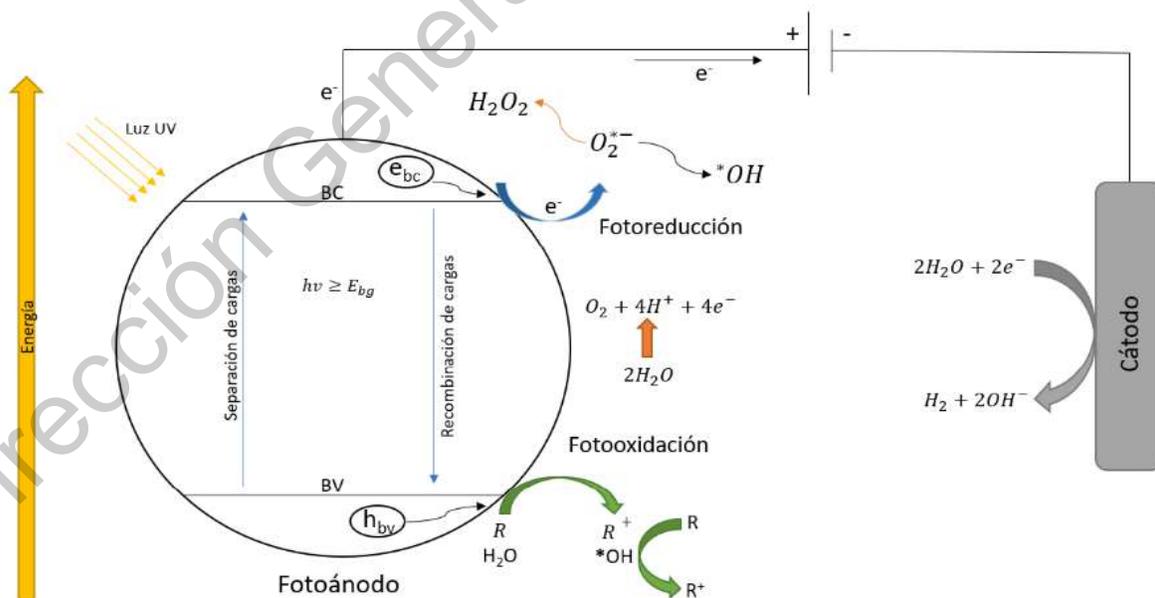


Figura 2.3 Mecanismo del proceso de fotoelectrocatalisis sobre un semiconductor. Modificación y adaptación de Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters, García-Segura S.-Brillas E. 2017.

2.3.1 Semiconductores para fotocatalisis

Los semiconductores que son de interés para los procesos de fotocatalisis son los calcogenuros (específicamente los sulfuros y óxidos), como TiO_2 , WO_3 , ZrO_2 , SrO_2 , Fe_2O_3 y ZnS . En específico el TiO_2 es uno de los más empleados en la fotocatalisis, ya que tiene una respuesta a la luz UV que facilita la degradación un amplio grupo de contaminantes orgánicos y que en adición resulta ser un material muy barato en comparación con otros [59].

De estos compuestos antes mencionados el TiO_2 es uno de los más utilizados debido a sus propiedades que presenta en el este tipo de procesos como su alta eficiencia fotocatalítica, estabilidad química y que es fotoestable [63].

2.3.1.1 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio tiene tres fases cristalinas principales la anatasa, el rutilo y la brookita, esta última no es del interés ya que no posee propiedades catalíticas, las otras dos debido a su energía de activación de 3,0 y 3,2 eV respectivamente son las que más se utilizan [63], [64].

En la Tabla 2.1 se resumen algunas de las características principales del rutilo y anatasa.

Tabla 2.1 Resumen de las características del TiO_2 de la fase anatasa y rutilo.

Radio atómico (nm)				
O	0,066 (covalente)			
Ti	0,146 (metálico)			
Radio iónico (nm)				
O(2-)	0,14			
Ti(4+)	0.064			
Constantes de red (nm)				
	a	b	c	c/a
Rutilo	0,4584	-	0,2953	0,644
Anatasa	0,3733	-	0,937	2,51
Densidad (Kg/m³)				
Rutilo	4240			
Anatasa	3830			
Energía de activación (eV)				
	C _p 298.15 J/molC			
Rutilo	55,06			
Anatasa	55,52			
índice de Refracción				
	ng	nm	np	
Rutilo	2,9467	-	2,6506	
Anatasa	2,5688	-	2,6584	

2.3.1.1.1 Estructura del rutilo y anatasa

Las estructuras de estas fases cristalinas comúnmente se describen mediante diferentes arreglos del mismo bloque constructor se parte de un grupo de TiO_6 donde el átomo central es el titanio, el cual funge como el catión, luego los seis átomos de oxígeno lo rodean (aniones) posicionándose en las esquinas de un octaedro distorsionado. Cada estructura se caracteriza por una distorsión particular en el octaedro y por los diferentes patrones en el apilamiento [65], [66].

Las celdas primitivas de estas estructuras cristalinas se muestran en la Figura 2.4; en ambas estructuras se pueden apreciar seis átomos por celda unitaria, y los átomos de los mismos elementos son equivalentes por simetría [46]. Como la

anatasa es una estructura tetragonal centrada en el cuerpo, su celda convencional se debe representar por dos celdas unitarias (12 átomos).

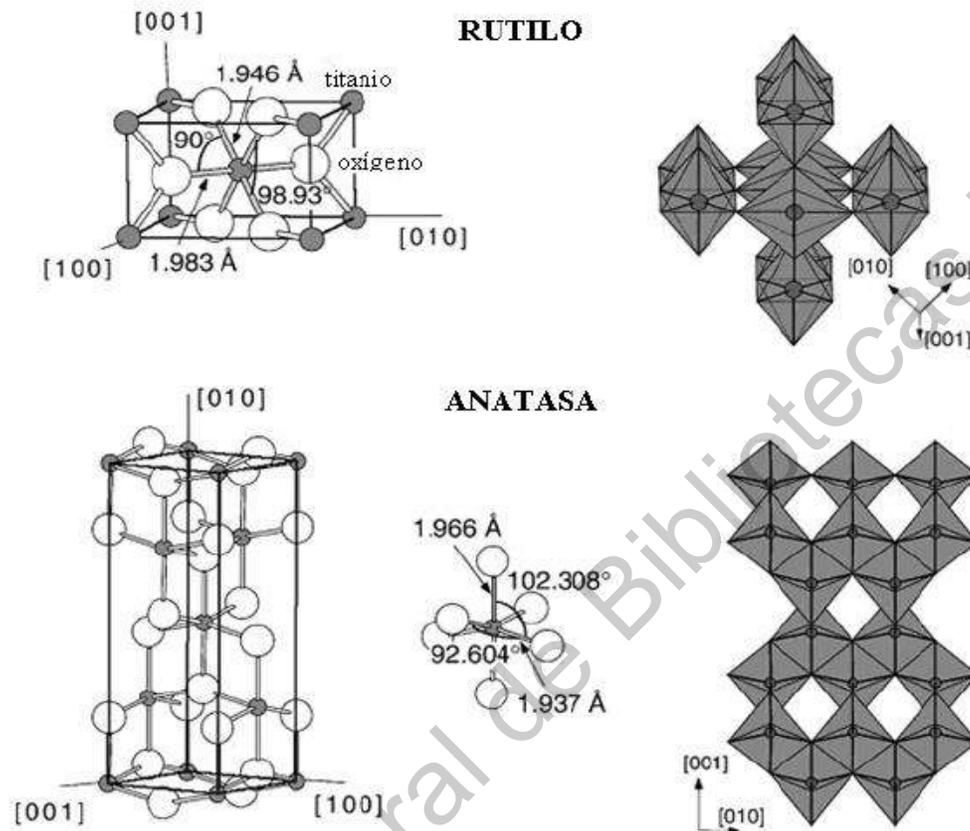


Figura 2.4 Estructuras TiO_2 en fase rutilo y anatasa. La longitud del enlace y ángulos de coordinación de los átomos de Ti están indicados y el apilamiento de los octaedros en ambas estructuras se representa en el lado derecho de la imagen. Imagen extraída de *Titanium oxide hydrates: optical properties applications*, M. Russo 2010

Además de los dos parámetros estándares, a y c de la red tetragonal de Bravais, se requiere de un parámetro interno, u , para determinar completamente las dos estructuras. El parámetro u describe las posiciones relativas de los átomos de oxígeno y de titanio: si un átomo de titanio se localiza en el origen, entonces sus dos átomos de oxígeno (apicales) estarán localizados a $(0, 0, \pm uc)$ y $(\pm ua, \pm ua, 0)$, con una distancia apical Ti-O uc o $\sqrt{2}ua$ para la anatasa y rutilo respectivamente.

La ubicación de los átomos en la celda unidad se presentan en la Tabla 2.2 [67], [68].

Tabla 2.2 Parámetros de red de los átomos que componen la celda unitaria del TiO_2 en fase anatasa y rutilo.

		Rutilo	Anatasa
Ti	1	(0,0,0)	(0,0,0)
Ti	2	(a/2, a/2, c/2)	(0, a/2, c/4)
O	1	(-ua, -ua, 0)	(0, 0, -uc)
O	2	(ua, ua, 0)	(0, 0, uc)
O	3	(a/2, -ua, a/2+ua, c/2)	(0, a/2, c/4-uc)
O	4	(a/2, -ua, a/2-ua, c/2)	(0, a/2, c/4+uc)

Los átomos de titanio, por lo tanto, están distribuidos de tal forma que cada átomo de oxígeno es al mismo tiempo un átomo ecuatorial para un átomo de titanio y un apical para el otro átomo de titanio en la celda unitaria. Es por lo anterior, que el octaedro se distorsiona sufriendo una disminución en uno de sus bordes de 5,25 u.a. (valor para un octaedro regular) a menos de 4,8 u.a., y consecuentemente el octaedro sufre una elongación en el borde contrario de hasta 5,74 u.a.

Los titanios ocupan las posiciones (0,0,0), y todos los oxígenos son equivalentes y se localizan en (0,0,u). Esta estructura se describe frecuentemente como formada por las cadenas de octaedros TiO_6 conectadas a través de sus vértices [69]. Estos octaedros están distorsionados y presentan dos distancias Ti-O diferentes: dos largas, que involucran a los dos oxígenos situados sobre el eje c (apicales, $d_{\text{Ti-O}}^{\text{ap}}$); y cuatro más cortas (ecuatoriales, $d_{\text{Ti-O}}^{\text{eq}}$) entre el átomo de titanio y los átomos de oxígeno ecuatoriales restantes, que no forman un plano sino que describen un tetraedro alargado a lo largo del uno de sus ejes [68].

La estructura del rutilo está más densamente empaquetada que la de la fase anatasa. Como punto de referencia, la densidad de las fases anatasa y rutilo son de $3,830 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y de $4,240 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectivamente. Estas densidades muestran que el rutilo es más compacto que la anatasa, que, en contraste, presenta una estructura abierta, siendo al menos 10% menos densa que el rutilo [58], [70]. La diferencia de densidades entre la anatasa y el rutilo desempeña un factor importante en las

propiedades de las dos estructuras. El volumen extra en la anatasa corresponde a regiones vacías, y afectan solo aquellas propiedades que son promediadas en la celda completa, tales como la compresibilidad y la constante dieléctrica.

2.3.1.1.2 Transición de fase anatasa-rutilo

La transformación de la fase rutilo a anatasa es espontánea, lo que quiere decir que la energía libre del rutilo es menor a la que se tiene en la fase anatasa a cualquier temperatura, pero a bajas temperaturas es favorable cinéticamente [71]. En consecuencia, la entalpía de transformación de la fase de anatasa a rutilo es negativa debido a que el cambio en el volumen es negativo, con este hecho se confirma que la anatasa es metaestable respecto al rutilo en todas las condiciones de presión y temperatura [63], [71].

La teoría que más se acepta para poder explicar el cambio de fase, es que dos enlaces de la titania se rompen en la fase anatasa lo que permite un reacomodo en el octaedro Ti-O, lo que provoca una disminución en el volumen y así se genera la fase rutilo, lo cual a su vez produce un aumento en la densidad respecto al polimorfo original. Este proceso de reacomodo en la red puede verse acelerado por presencia de imperfecciones en la red, lo cual se puede generar por la incorporación de impurezas (dopado), variaciones en la atmosfera, y el método de síntesis, estos son los factores más relevantes para este tipo de fenómeno [72].

Diversos estudios concuerdan que en la titania cristalina, el cambio de fase es un proceso de nucleación y crecimiento, lo cual concuerda con lo previamente descrito. De tal manera, la velocidad de transformación está dada por la velocidad de nucleación y crecimiento [72].

Para llevar a cabo lo anterior se involucran otros factores que afectan este proceso, los más relevantes son, número de sitios de nucleación y la energía de deformación asociada con la formación de núcleos; este último es el más importante, ya que en estructuras nanométricas este tipo de energía es directamente proporcional a la formación de núcleos, lo cual puede causar un incremento en la velocidad de transformación. Por lo que la energía de deformación asociada al rutilo debe ser

significativa ya que el volumen molar de este es 10% menor que el de la anatasa [63], [72–75].

La energía de deformación se ve afectada por el tamaño de la partícula en los materiales policristalinos y a través de la presión en materiales nanométricos debido a la tensión superficial y a la superficie [75], un incremento en dicha presión es un equivalente mecánico a una presión hidrostática sobre la partícula. Una consecuencia en la disminución del volumen durante la transformación de fase es una reducción en dicha energía, lo cual produce que la barrera energética de transformación también disminuya, lo cual incrementa la velocidad de transformación.

En síntesis, los factores que determinan cómo se comporta la velocidad de transformación de fase son, el tamaño de partícula, contenido de impurezas (dopaje), fase inicial, atmósfera de reacción, temperatura y presión [67], [68]. Sin embargo, se conoce que la fuerza motriz para que se lleve a cabo la transformación está determinada por la diferencia del potencial químico entre la fase inicial y final. Por lo que, la energía de activación es la energía mínima que se requiere para empezar el cambio de fase, por lo tanto, el tamaño de partícula es determinante para la evolución del cambio de fase [75]. En adición para el caso particular del cambio de fase de anatasa a rutilo está gobernada principalmente por la deformación de la red producida durante la síntesis del material, por lo que la fase anatasa resulta ser más estable bajo cierto rango de deformación, se debe textualizar que un incremento en la temperatura disminuye la deformación de la red al igual que si se crece el cristal, ya que la deformación de red hacia rutilo empieza con una deformación aproximada de 5×10^{-4} [73], [75].

La estructura de la titanía puede doparse con algún metal de transición, este puede ampliar la respuesta al espectro de luz en el rango visible. A su vez pueden promover una mejora en la eficiencia de la actividad fotocatalítica, debido a la mejora de la relación entre la captura efectiva y la velocidad de recombinación. Algunos metales como el hierro y el vanadio inhiben los procesos de recombinación,

así mismo, metales como platino, oro y plata mejoran aún más la eficiencia del proceso a concentraciones menores al 5% [75], [76].

2.4 Efecto del dopaje sobre el TiO₂

Desde una perspectiva química, en el caso del dióxido de titanio doparlo equivale a la introducción de defectos cristalinos, como el Ti³⁺ en la red del material, donde la oxidación de este es cinéticamente rápida [69].

Para obtener una separación óptima de los pares electrón/hueco, el potencial a través de la zona de carga espacial no debe caer por debajo de los 0,2 V. Por lo cual, la cantidad de dopante es un factor que influye directamente en la velocidad de la recombinación, respecto a la ecuación 10.

$$W = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{eN_d} \right) \quad (10)$$

Donde, W es el espesor de la zona de carga espacial, ε es la constante dieléctrica del material, ε_0 pertenece a la constante dieléctrica del vacío, de la carga del electrón y N_d el número de átomos donantes. Cuando el valor de W se aproxima a la profundidad de penetración de la luz en el sólido, todos los fotones que son absorbidos generan pares que se separan eficientemente [67], [68], [74].

Cuando el TiO₂ se dopa con algún metal como el Au, Ag, Fe o V entre otros, se puede determinar que se tiene una acumulación de electrones en la banda de conducción esto se manifiesta como la presencia de Ti³⁺ [20], [28], [77].

De estos metales mencionados anteriormente el oro es uno de los metales de transición que puede potenciar las propiedades de la titania para la degradación de compuestos orgánicos.

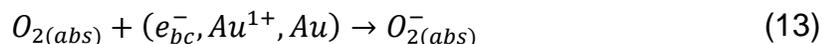
2.4.1 Efecto del oro sobre el TiO₂

Como se definió en la sección anterior al introducir una impureza metálica sobre la red del semiconductor en este caso el dióxido de titanio es para mejorar la absorción de luz y hacer más eficiente la separación de cargas [78]. Al introducir oro en la red

de la titania se fomenta la producción de una barrera de Schottky con valores más altos que el material sin dopar, lo cual facilita que el metal pueda capturar más fácilmente los electrones.

La incorporación del oro metálico en la superficie del TiO_2 favorece la migración de los electrones foto inducidos a este lo cual propicia una mejora en la separación de cargas para generar el par electro/hueco [12], [20]. Posteriormente los electrones que están en las partículas de oro migran a las moléculas de oxígeno que se encuentran foto adsorbidas sobre la superficie; este proceso también favorece que el tiempo de recombinación sea aún mayor, lo cual se traduce en una mejora para la fotooxidación de los contaminantes [30].

Por otra parte, el oro que se encuentra en el material no está completamente en estado metálico y se puede encontrar entre la red del material en estado iónico ya sea Au^{1+} o Au^{3+} los cuales desarrollan un rol diferente en el material, el primero con estado de oxidación 1+ (ecuación 11) actúa como una trampa de los electrones fotogenerados y el segundo (ecuación 12) es una trampa de los huecos. Se puede intuir que el Au^{1+} actúa de la misma manera que el oro metálico [20], ya que es un donante de electrones para la molécula de oxígeno (ecuación 13), el mecanismo se presenta en la siguientes ecuaciones.



Para representar el comportamiento del oro metálico (ecuación 14 y 15) bajo el circuito externo se tiene el siguiente mecanismo:



Como se puede observar, cuando el oro interacciona en el circuito externo se puede ver que el Au^{1+} solo es un estado transitorio en el proceso (ecuación 16), lo cual indica que el material se comporta como un material tipo n, ya que se tiene exceso de electrones que de huecos (ecuación 17), lo que nos sugiere que el material de titania dopado con oro es un buen generador de especies reactivas de oxígeno, lo cual puede ayudar al proceso aún más [68], [76].

2.5 Métodos de producción de películas delgadas de TiO_2

En general hay dos rutas alternas para generar películas delgadas de titania estas son los métodos físicos y los métodos químicos la diferencia entre estos es la manera en la que se crece la película, además que los procesos químicos son más agresivos para el ambiente que los métodos físicos, de tal manera que en los últimos años se han estado utilizando más, entre los más importantes se encuentran el sputtering, deposición por láser pulsado (PLD), evaporación por rayo de electrones, evaporación por rayo de electrones asistida por iones, deposición por capa atómica (ALD) [29], [31], [32].

De estos métodos físicos mencionados el PLD es una técnica que ofrece mucha facilidad para la obtención de este tipo de morfologías ya que es rápido y sus requerimientos de operación en comparación con los otros métodos son más accesibles.

2.5.1 Deposición por pulsos láser (PLD)

Este método se utiliza para generar depósitos de alta pureza, la técnica usa pulsos láser de alta intensidad ($10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) para derretir, evaporar e ionizar el material de la superficie del objetivo [79]. El material ablacionado se colecta en la superficie de un sustrato en el cual se condensa y crece la película delgada [80].

En principio el PLD es una técnica bastante simple, ya que solo se usa un pulso láser para ablacionar el material que se quiere depositar sobre el sustrato, el crecimiento requiere que el objetivo y el sustrato estén en una cámara de alto vacío, en el cual se debe establecer una distancia de separación entre estos. En la Figura 2.5 se muestra la disposición esquemática del sistema para crecer las películas delgadas por medio de esta técnica [79].

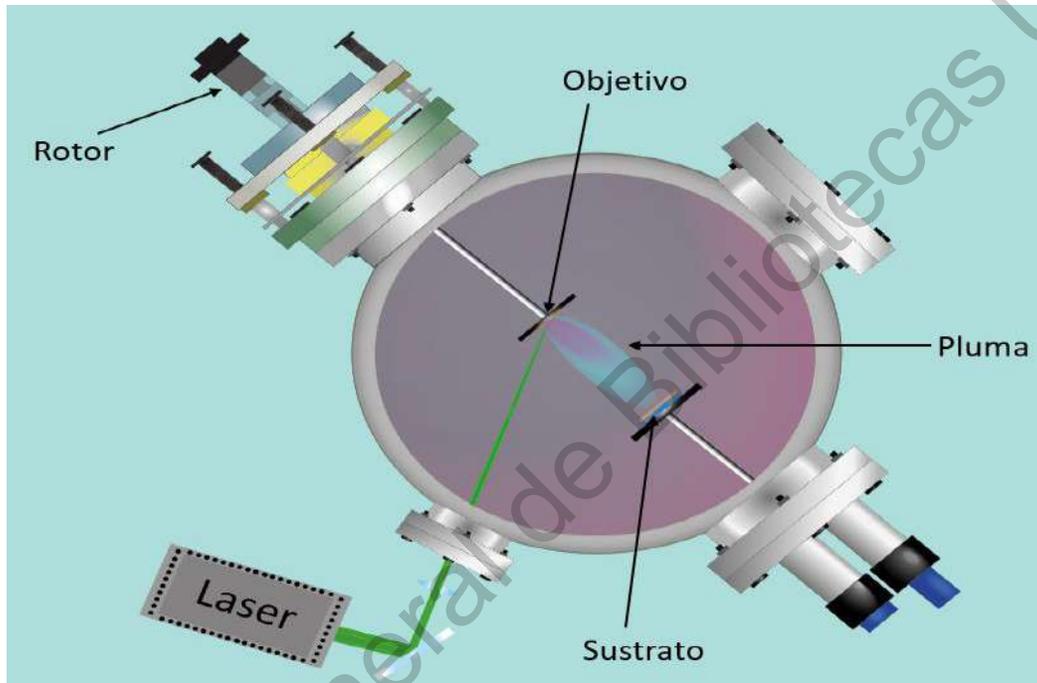


Figura 2.5 Esquema del sistema de la técnica PLD.

En la Figura 2.5 se puede apreciar que se esquematiza la generación de la plumilla en el espacio existente entre el objetivo y sustrato. A igual que se puede observar que el rayo láser pasa por una ventanilla para de esta manera poder impactar sobre la superficie del material a depositar, mientras que el objetivo se encuentra girando para evitar que su superficie se desgaste solo en una zona específica.

Para comprender un poco mejor el fenómeno que se lleva a cabo en la creación del plasma la Figura 2.6 muestra las etapas que se llevan a cabo desde que el láser choca sobre la superficie del objetivo hasta la emisión de plasma; por otra parte, la

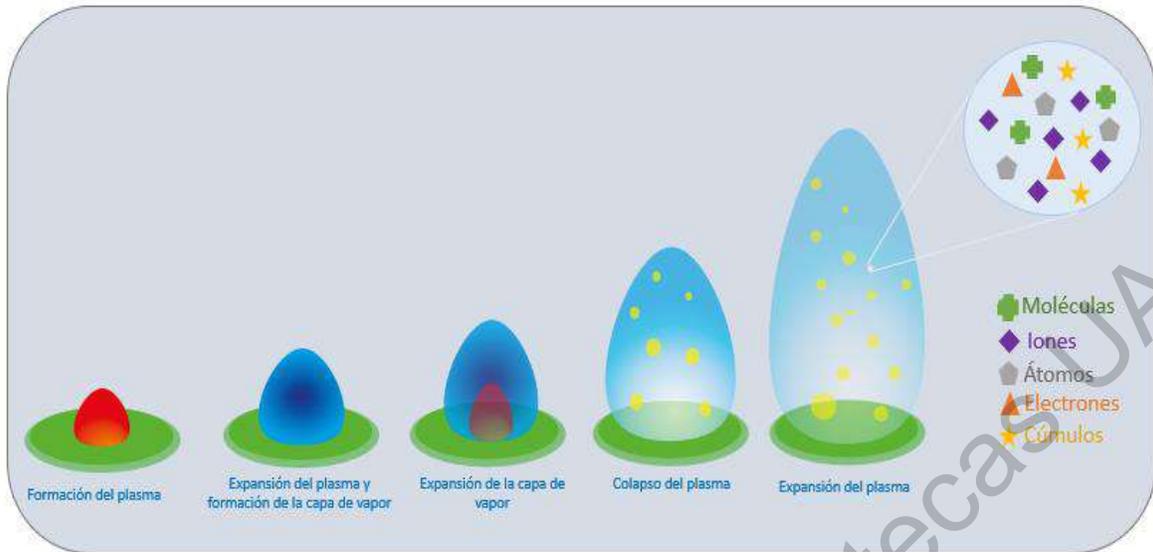


Figura 2.6 En la parte izquierda se muestran las etapas para la generación del plasma en la parte derecha están los componentes de la pluma que se forma una vez ablacionado el material.

También se muestra la composición de la pluma de plasma que se forma y de que está compuesta.

Como se esquematiza en la Figura 2.6, la emisión del plasma consta de 5 fases, las cuales empiezan cuando el láser golpea la superficie del sustrato, después de este evento el material del sustrato se funde y el material fundido comienza a ionizarse y se empieza a producir el plasma después de esto este se emite y el proceso acaba cuando el plasma se expande por completo y se proyecte sobre el sustrato [79].

Respecto a los componentes de este plasma generado, son electrones, iones, átomos, moléculas y cúmulos del material; un aspecto que cabe mencionar es que la composición de esta pluma es mayoritariamente moléculas o cúmulos del material cerca de un 80% y el resto lo conforman los iones y demás partículas cargadas [79].

La técnica de PLD ofrece ventajas significantes respecto a otros métodos de deposición, (i) la capacidad de la transferencia estequiométrica del objetivo al sustrato, (ii) se tiene una tasa de depósito relativamente alta, normalmente es de 100 Å/min [80]; esto permite controlar relativamente fácil el crecimiento de la película con solo encender y apagar el láser, (iii) se utiliza láser como la fuente de energía

externa, hace de este un proceso extremadamente limpio ya que no se utilizan filamentos y esto agrega la ventaja de que la atmosfera de reacción puede o no ser inerte, (iv) el uso de un carrusel permite colocar varios objetivos, con el fin de poder generar película multicapa sin la necesidad de romper el vacío para cambiarlos [80], [81].

Pero como todo método tiene algunas desventajas las principales se dan si se quiere emplear para generar tecnología de uso industrial las desventajas son: (i) si no se tiene un buen control en la distancia de separación entre el objetivo y el substrato el crecimiento es no uniforme y la composición de este puede variar a través de la película [29], [33], (ii) el área de cobertura típicamente un buen crecimiento con este método es de aproximadamente 1 cm^2 y para los procesos a gran escala se requiere un área mínima de 50 cm^2 , (iii) si no se cuida la potencia del láser, este puede generar un plasma que carree cúmulos del material y con esto se causa defectos en la película generada y modificando sus propiedades en consecuencia, (iv) la deposición de un nuevo material se requiere bastante tiempo para encontrar las condiciones óptimas de depósito [79].

Capítulo III

(Hipótesis y objetivos)

Dirección General de Bibliotecas UAQ

3.1 Hipótesis

El uso de películas delgadas $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$, con la titania en fase rutilo obtenidas por PLD dentro del proceso de electrocatálisis y fotoelectrocatalisis serán equiparables a la de su análogo en fase anatasa para la remoción de paracetamol en efluentes acuosos alcanzará una eficiencia de eliminación cercana al 100%.

3.2 Objetivo general

Obtener y caracterizar un fotoánodo funcional capaz de ser utilizado en procesos de electrocatálisis y fotoelectrocatalisis, y demostrar que la fase rutilo del material puede ser equiparable o mejor que la ya ampliamente reportada fase anatasa.

3.3 Objetivos particulares

- A través de la técnica de deposición por pulsos láser (PLD) generar un fotoánodo multicapa de $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$.
- Mediante técnicas espectroscópicas (Raman, XPS, PL, UV-vis, RBS) realizar la caracterización fisicoquímica del material obtenido.
- Por medio de voltamperometría cíclica, determinar los parámetros óptimos de corriente para su correcto funcionamiento en los procesos de electrocatálisis y fotoelectrocatalisis.
- Utilizar la técnica de La cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) evaluar la degradación del contaminante modelo (paracetamol) a diferentes concentraciones iniciales ($157 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $39 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).
- Con los datos obtenidos del análisis de la degradación del paracetamol por HPLC determinar los parámetros cinéticos de los procesos de electrocatálisis y fotoelectrocatalisis.

Capítulo IV

(Metodología)

Dirección General de Bibliotecas UAQ

4.1 Materiales y métodos

4.1.1 Obtención de una película delgada de TiO₂

La deposición de la película delgada se realizó en una cámara de vacío alcanzando un valor cercano a 8×10^{-6} torr, dicho valor se denominó como la presión de trabajo, para realizar el vacío en el sistema se utilizó un sistema mecánico para tener un primer vacío del orden de 10^{-2} torr, obtenido este valor se utilizó una bomba turbo molecular para alcanzar el ultra alto vacío, la atmosfera del sistema se mantuvo inerte [25].

La generación del plasma se realizó utilizando un láser Nd:YAG en el tercer armónico (355 nm) con pulsos en intervalos de 5 ns a una frecuencia de 10 Hz con una fluencia cercana a los 4 cm^2 .

Dentro de la cámara de vacío el objetivo de dióxido de titanio y el sustrato (porta objetos de vidrio) fue de 7 cm, un sistema secundario se colocó con un objetivo de oro con el fin de también depositarlo en la película delgada cuando este se requiriera.

El tiempo total del proceso de deposición fue de 30 minutos, para generar los sistemas tipo sándwich de TiO₂/Au/TiO₂ se depositaron capas de titanio en intervalos de 5 minutos, acabado este tiempo se depositaba una capa de oro por 30 s. el área de depósito fue de aproximadamente $4,5 \text{ cm}^2$ y se estimó una tasa de deposición de 3 nm/min [82].

Acabado el tiempo de deposición se rompió el vacío de manera paulatina dentro de la cámara de reacción para posteriormente sacar la película obtenida y someterla a un tratamiento térmico de 450°C por tres horas [25].

El tratamiento previo al cual se debe someter el sustrato para llevar a cabo la deposición del material es una limpieza con alcohol isopropílico, esto con el fin que la suciedad que pudo haber contenido afectara el crecimiento de la película, así como también la adherencia de esta a la superficie.

4.1.2 Caracterización fisicoquímica del material

4.1.2.1 Caracterización por medio de Espectroscopia de electrones fotogenerados por rayos X

Esta técnica fue empleada para determinar la composición química de la película obtenida, el análisis se realizó en un equipo PHI 5500 sistema multiétnica (de Physical Electronics) con una fuente monocromática (Aluminio K alfa de 1486,6 eV de energía y 350W), el equipo fue calibrado usando la señal $3d_{5/2}$ con un FWHM de 0,8 eV. El área analizada fue un círculo de 0,8 mm, la resolución seleccionada fue de 187,85 eV de energía de paso y 0,8 eV/s para el espectro general y para los espectros de alta resolución los parámetros cambiaron a 23,5 eV de energía de paso y 0,1 eV/s. Todas las mediciones se realizaron al ultra alto vacío entre 5×10^{-9} y 2×10^{-8} torr.

4.1.2.2 Caracterización por espectroscopia de retrodispersión de Rutherford

Para el análisis de la muestra se utilizó un acelerador Tandem Van de Graff con un haz de Li (4,0 MeV) a un ángulo de detección de 165° .

4.1.2.3 Caracterización por microscopia Raman

Para el estudio de la microestructura se utilizó un micro-Raman LabRam 800, con un microscopio focal Olympus BX40 con un objetivo 100X, la fuente de energía fue un láser Nd:YAG calibrado en el segundo armónico (532 nm). La calibración del equipo se realizó utilizando el espectro de un silicio monocristalino con una señal en los 531 cm^{-1} .

4.1.2.4 Caracterización óptica

Para realizar las mediciones de absorción y transmisión de las películas se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer lambda 35, el rango de estudio fue de 200 nm a 800 nm.

El estudio de fotoluminiscencia el equipo se hizo en un equipo Spectrofluorometer FluoroMax 4, Horiba Jobin Yvon, con una lámpara de xenón de 150 W y con una

longitud de onda establecida de 350 nm con un rango de barrido de 365 nm a 650 nm.

4.1.2.5 Caracterización electroquímica

Para el estudio electroquímico se usó un potenciostato PGSTAT128 MBA AutoLab, la técnica utilizada fue voltamperometría cíclica con cinco ciclos a 0,1 V/s con una ventana de potencial de 3 V a -2 V, la celda en la que se montó el sistema de electrodos estaba termostáticamente controlado a 25°C, el contraelectrodo fue de hilo de platino, el electrodo auxiliar fue de Ag/AgCl de la marca metrohm, como electrodo de trabajo se utilizó el sistema de TiO₂/Au/TiO₂ obtenido para este trabajo, el electrolito fue una solución de sulfato de sodio al 5 mM, previo a realizar la voltamperometría, la solución se burbujeo con nitrógeno por cinco minutos, pasado el tiempo se corta el flujo de nitrógeno y se corría el análisis.

4.1.2.6 Evaluación de la actividad fotocatalítica

Para la evaluación de la efectividad del material sintetizado se usó el paracetamol como contaminante modelo con tres diferentes concentraciones 157 mgL⁻¹, 78 mgL⁻¹ y 39 mgL⁻¹, el electrolito que se empleo fue una solución de sulfato de sodio (50 mM) y cloruro de sodio (15 mM), la celda electroquímica fue la misma en la que se realizó el análisis electroquímico a temperatura ambiente, el fotoánodo fue la película delgada de TiO₂/Au/TiO₂ y como cátodo una placa de acero 316L con un área geométrica de 10 cm² con una separación entre estos de 2,5 cm, como electrodo auxiliar uno de Ag/AgCl saturado con KOH.

La solución durante el tiempo de reacción (360 min) se burbujeo con aire a un flujo de 0,5 Lmin⁻¹ y la fuente de luz fue una lampara UVA (36W), y el sistema se colocó sobre una caja con espejos con el fin de poder aprovechar la mayor cantidad de luz (Figura 4.1).

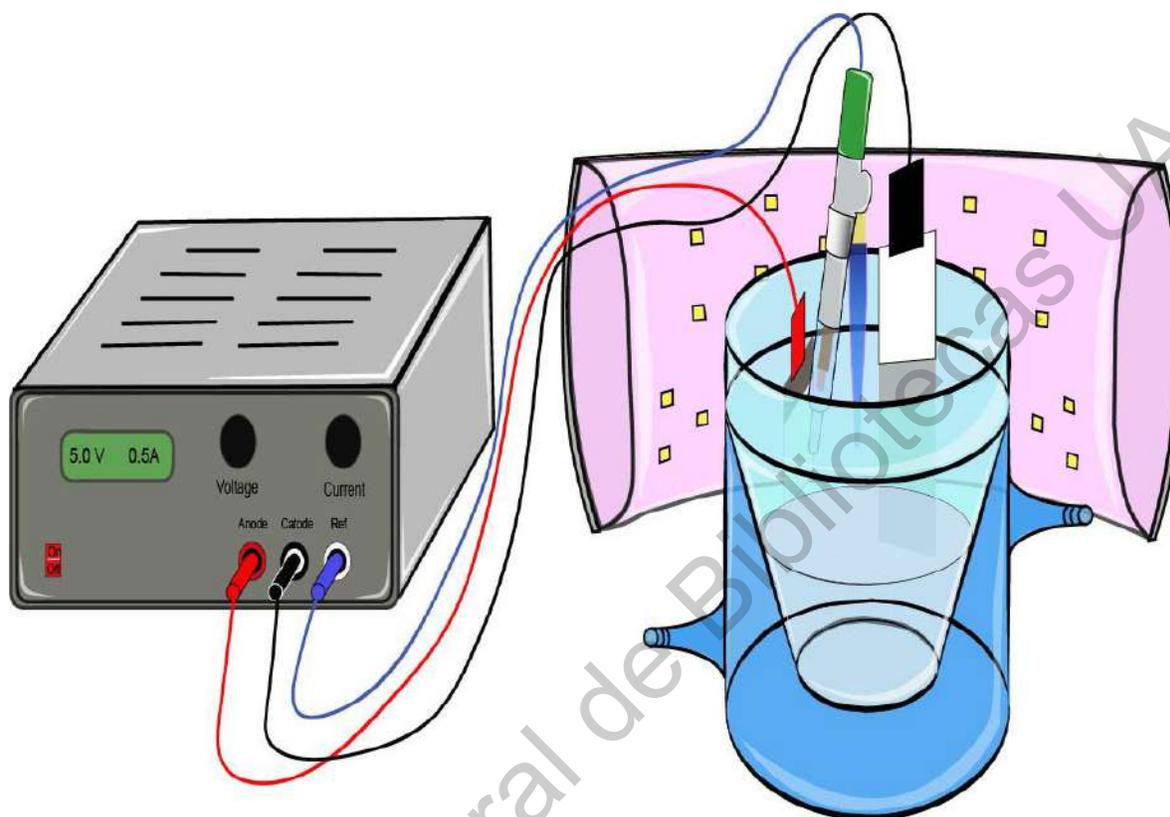


Figura 4.1 Esquema del reactor de degradación y sistema de iluminación.

Un HPLC marca Waters 2000L fue utilizado para medir la cantidad de paracetamol que se iba eliminó en el proceso, para esto cada 30 minutos se tomó una muestra de 1,5 ml de la solución que se estaba sometiendo al procesos de fotoelectrocatalisis y esta se diluyo 3 veces, después se filtró y posteriormente se inyectaba en el analizador; se estableció un flujo de 10 ml el cual se componía de una solución de 70% acetonitrilo y 30% fosfato de potasio (fase móvil) y el tiempo de análisis fue de 7 minutos.

Capítulo V

(resultados y discusiones)

Dirección General de Bibliotecas UAQ

5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Como se puede ver en la Figura 5.1 la superficie del catalizador es homogénea, al igual que se puede ver que la distribución de oro es heterogénea, es decir no tiene una densidad muy definida, al igual que si se toma en cuenta los tamaños relativos de las partículas la distribución de tamaño es bastante variada, otro aspecto el cual se puede notar es que en la superficie se notan las partículas de oro que existen en el material y con esto se puede empezar a asumir la incorporación de oro metálico en la estructura [30] en su superficie, el tamaño aproximado de estas partículas es de 25 nm.

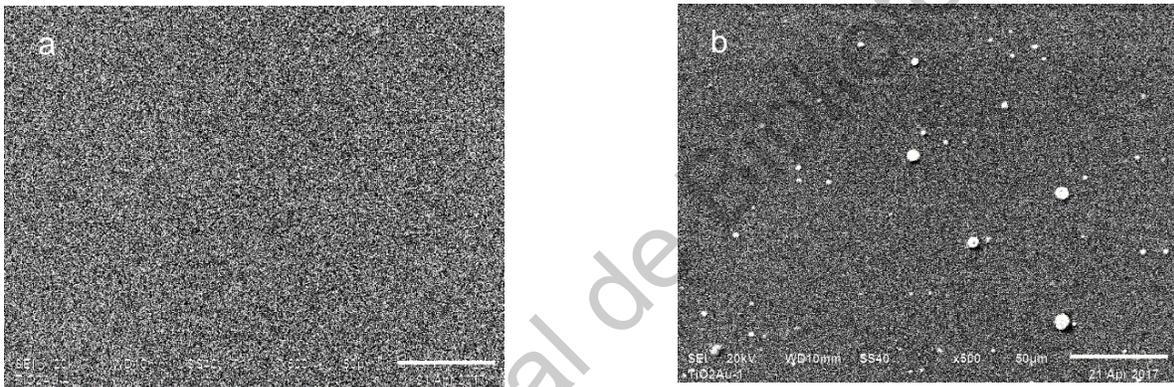


Figura 5.1 Micrografías de la morfología superficial del opto electrodo generado a partir de la técnica PLD ($\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$): (a) Aspecto general; (b) imagen ampliada de la superficie del electrodo

Para complementar el estudio se realizó un EDS sobre la superficie en general d o como resultado una composición química de oxígeno 63,94%, titanio 19,54% y de oro un 16,52% todos estos valores se toman en relación con el porcentaje atómico (Figura 5.2)

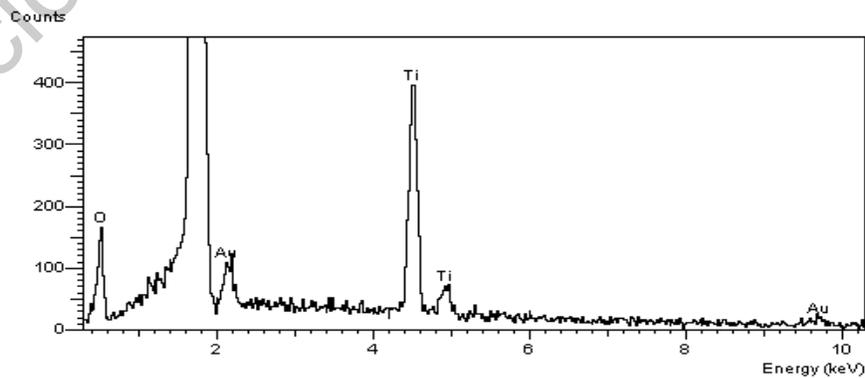


Figura 5.2 EDS de la superficie del electrodo $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$.

5.2 Espectroscopia de electrones fotogenerados por rayos X (XPS)

La Figura 5.3 muestra el espectro general del material, en dicho espectro solo se puede notar la presencia de los elementos oxígeno, titanio, oro, carbón y silicio, este último se debe al silicio que está presente en el sustrato y la señal del carbón pertenece al que se obtiene cuando se prepara la muestra y se utiliza esa señal como referencia.

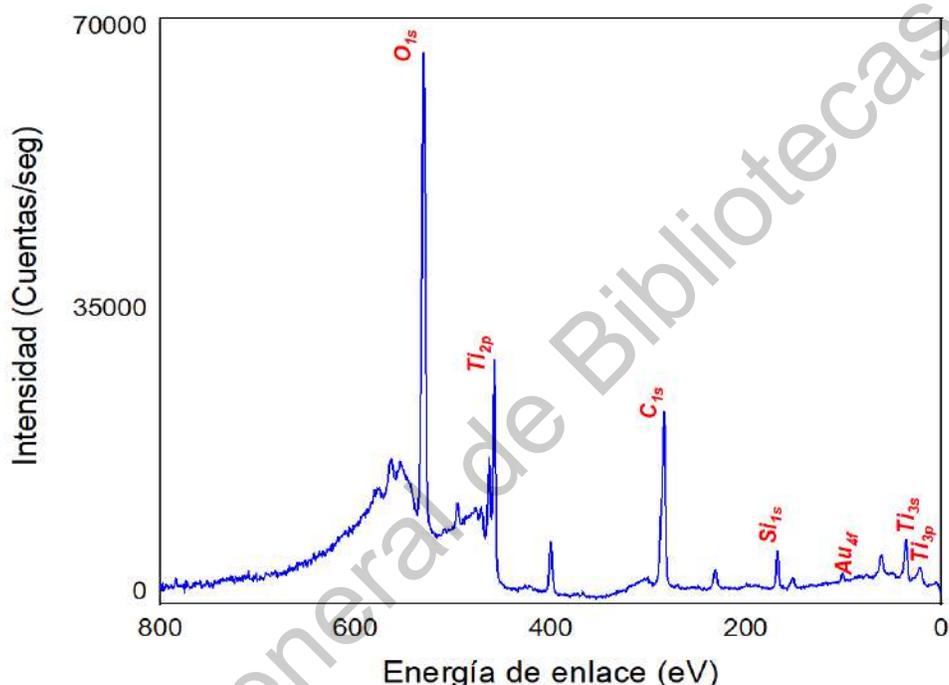


Figura 5.3 Espectro XPS general de la película delgada.

Las señales en 460 eV (Ti^{4+}) y 36 eV, 21,6 eV (Ti^{3+}) corresponden al elemento del titanio, la señal en 530 eV es debido a la presencia del oxígeno (O_{1s}) la última señal en 87 eV es la que se atribuye a la presencia de oro en el material (Au_{4f}), los demás picos son debido a los picos satélites [83], [84].

Para los análisis de alta resolución (Figura 5.4) se obtuvieron para los elementos de oxígeno, titanio y oro. Para el espectro correspondiente al Ti_{2p} se pueden observar dos picos el primero se localiza en 457,9 eV y el segundo es en 463,6 eV, estos valores corresponden al estado de oxidación 4+ de este elemento, y la diferencia energética (5,6 eV) que existe entre ambas bandas corroboran la información. Una

señal muy débil en 456.5 eV se atribuye a la presencia del titanio en estado de oxidación 3+ y con las señales en 36 eV y 21,6 eV en el espectro general, se comprueba la presencia de este estado de oxidación, este estado en el titanio se origina debido a la incorporación de oro a la estructura.

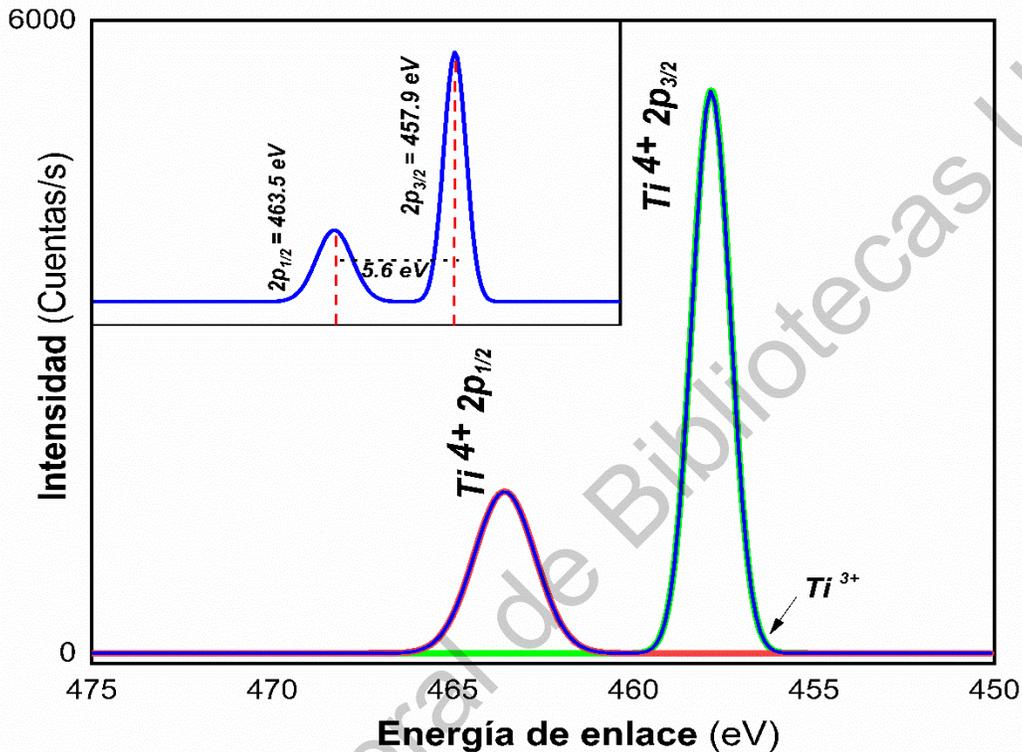


Figura 5.4 Espectro XPS de titanio.

El espectro de alta resolución para el oro (Figura 5.5) se aprecian dos señales principales la primera en 84,3 eV la cual corresponde a la presencia de oro metálico y el segundo pico situado en 89,4 eV es debido a la interacción entre el oro metálico y los átomos de titanio adyacentes de la red cristalina y se atribuye al estado de oxidación 3+ para el oro, el corrimiento químico que hay entre estas señales es de 5,6 eV, esta separación entre señales se debe a la pura interacción del oro con el dióxido de titanio de manera superficial [20], [85].

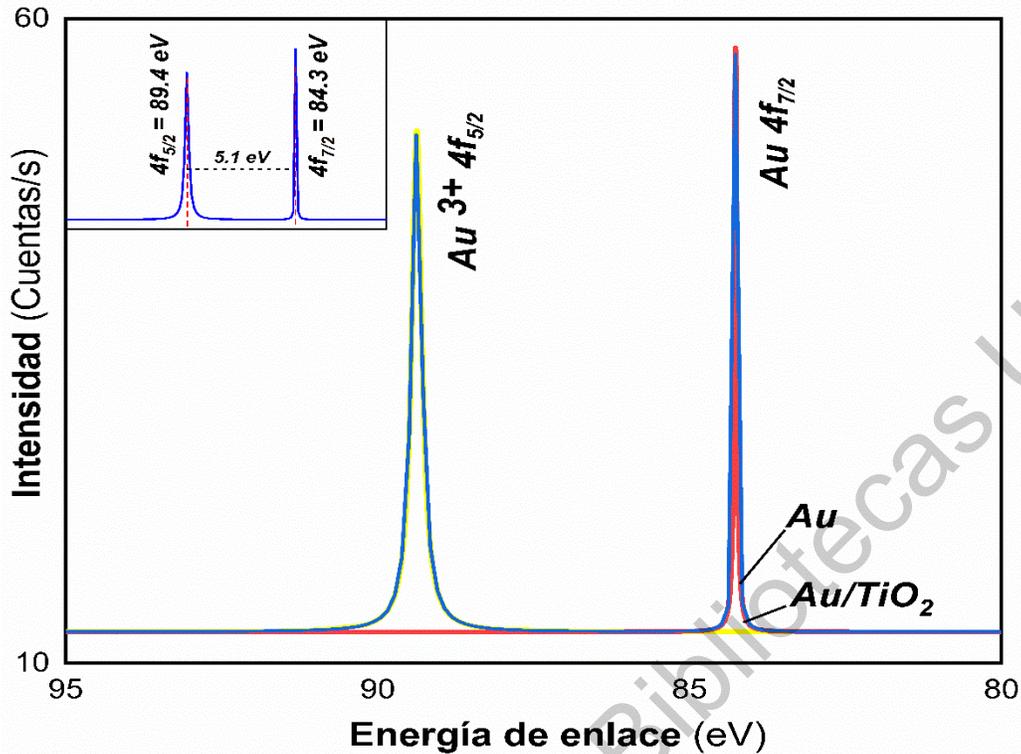


Figura 5.5 espectro XPS de oro.

Para el oxígeno el espectro obtenido (Figura 5.6) se puede apreciar que el material se encuentra dopado ya que aparece una señal en 530 eV aproximadamente que se compone por tres bandas la primera en 529 eV es debido a las vacancias de oxígeno en el material, el siguiente pico es en 530,7 eV y es la señal principal, dicha señal se debe a la interacción Ti-O-Ti, el pico final está en 531,9 eV y se debe a la formación de radicales hidroxilos en la superficie.

La presencia de las vacancias de oro se debe a que este, convive con la titania, posiblemente esta interacción Au/TiO₂ sea meramente superficial debido a la configuración del material que es tipo sándwich, dando por hecho que la zona de interacción entre estos dos, se da en la interface que se tiene entre cada capa que compone a la película delgada; otra cosa que se puede inferir con esto es que en el material existe un alto orden, ya que a mayor concentración de vacancias más ordenamiento en el material se tiene [20], [28].

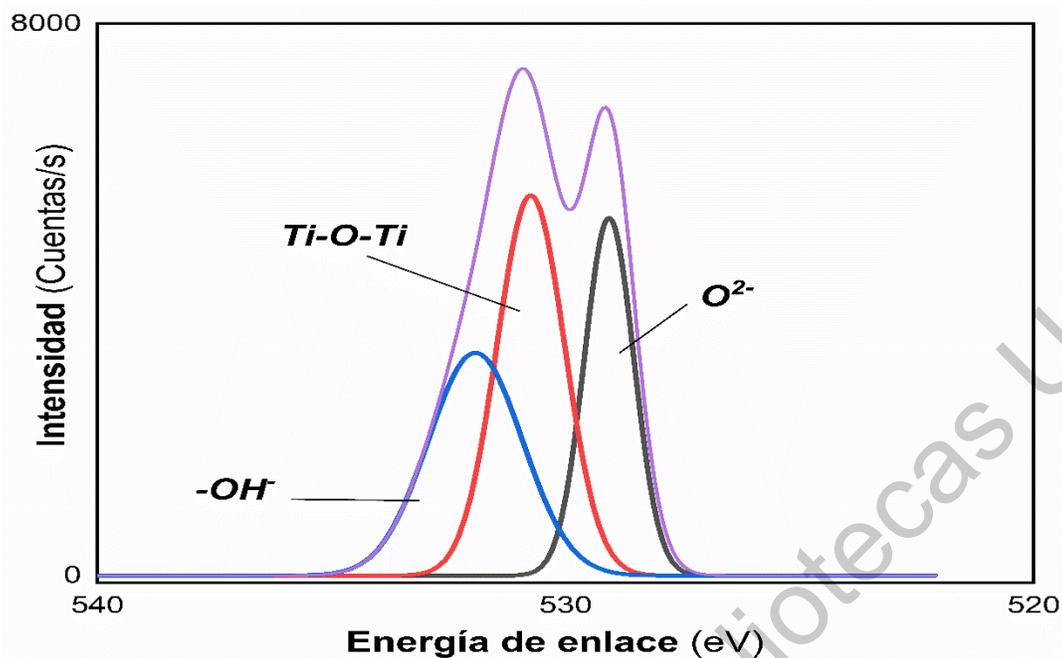


Figura 5.6 Espectro XPS de oxígeno.

El espectro para el carbono C1s (Figura 5.7) tiene tres señales, a 284 eV y la que corresponde a la línea base y es la interacción C-C, esta señal tiene un corrimiento de -0,8 eV y se debe a la interacción entre el carbón y la superficie, la señal a 282,1 eV se da por la interacción entre los titanio de la superficie y el carbón, por último la señal a 287,8 eV es por la interacción entre el carbón y el oxígeno que existe en la superficie [86].

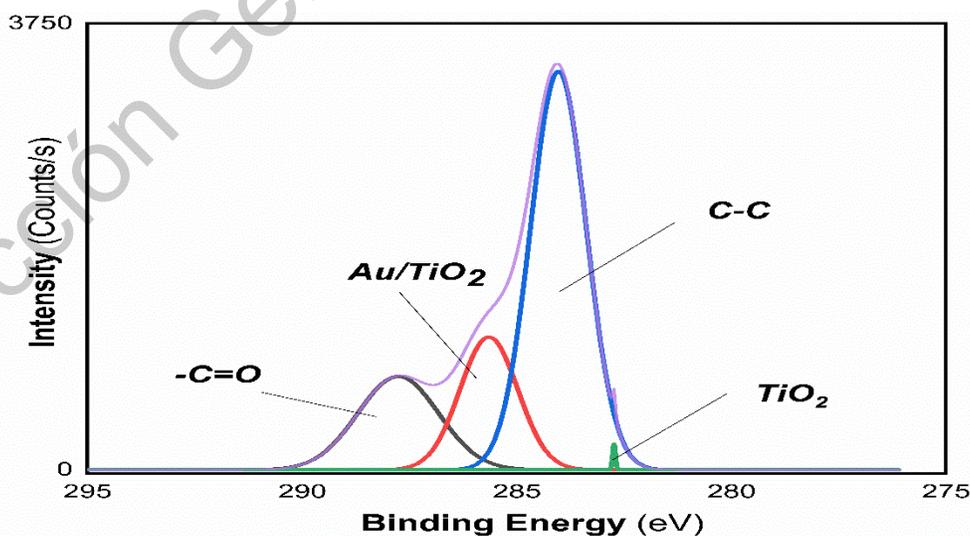


Figura 5.7 Espectro XPS de carbono.

5.3 Espectroscopia Raman

El espectro Raman obtenido (Figura 5.8) muestra los modos vibracionales B_{1g} , E_g , A_{1g} y B_{2g} ($138,85$, $444,7$, 607 y $794,4$ cm^{-1}) correspondientes a la fase cristalina rutilo de la titanía [29].

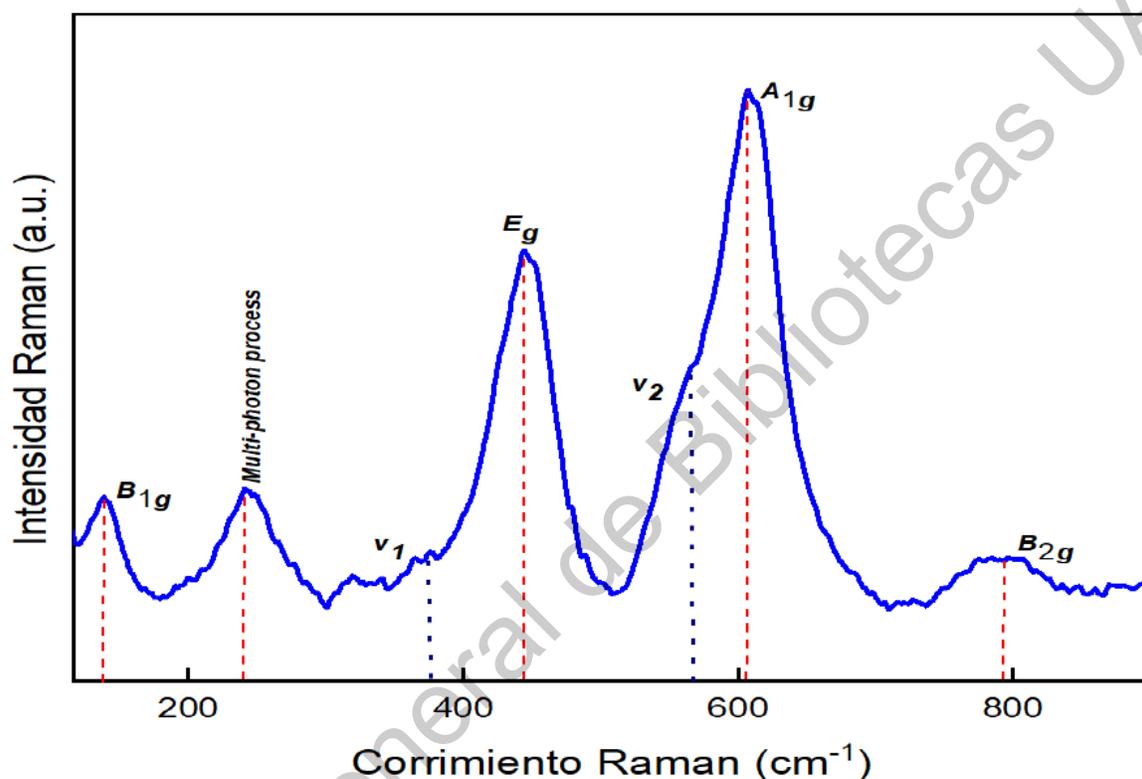


Figura 5.8 Raman de la película de $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$ en fase rutilo.

Si solo consideramos los modos vibracionales E_g y A_{1g} es posible determinar los fonones que toman una determinada función en el proceso de excitación de la red, el primero en una vibración antisimétrica genera fonones acústicos que pueden ayudar en la promoción de separación, el segundo modo es A_{1g} y genera un fonón longitudinal, el cual promueve un tiempo de recombinación mayor y al mismo tiempo promueve la generación de radicales superóxidos debido a que se sitúan en la banda de conducción [87].

Al igual que observando los modos vibracionales en los movimientos de la red se observan que el modo B_{1g} es una rotación simétrica del titanio tetraedral respecto al

eje Z del titanio central. La vibración E_g se atribuye a una flexión antisimétrica del oxígeno central respecto al átomo en el eje central de Ti, el modo A_{1g} se atribuye al estiramiento simétrico de la unión Ti-O del átomo central. Los modos ν_1 y ν_2 pertenecen a la presencia de anatasa en la muestra [88], [89].

Si se compara con una referencia (RRUFF ID: R050417) presenta un corrimiento Raman a la izquierda, esto sugiere que hay un esfuerzo de tracción en la red cristalina debido a la presencia de oro en la matriz del TiO_2 , esto en primer instancia sugiere que el oro está interaccionando con la titania como dopante; pero relacionando los espectros XPS con este análisis, se puede decir que realmente la interacción del oro y el óxido de titanio es meramente en la interface que existe entre cada capa de oro y TiO_2 que existe en el material. Otro punto que apoya esto, es que al observar las micrografías SEM podemos ver que la superficie que es solo de óxido de titanio y se tienen cúmulos de oro metálico depositado sobre esta.

Por último, al observar el ancho de los picos sugiere un alto nivel cristalino en las películas delgadas.

5.4 Espectroscopia de retrodispersión de Rutherford

Este estudio fue para estudiar la estructura del material, el espectro general (Figura 5.9) muestra el espectro general de los elementos O, Si, Ti y Au, la señal atribuida a el silicio se debe a el sustrato, el primer elemento es el oxígeno el cual está en la zona de los 350 a los 420 cuentas, en esta señal se observa que hay un decremento en la señal, el efecto channeling se observa debido al orden que tienen las capas en su deposición [90].

La segunda señal que se encuentra en la zona de 700 a 830 cuentas, es la señal correspondiente al Ti (Figura 5.10A) muestra que la distribución de este es prácticamente uniforme a lo largo del grosor de la película, teniendo solo un pequeño aumento en dirección a la interfaz, en la Figura 5.10B aparecen cinco picos bien definidos los cuales son resultados de las cinco capas de oro que se

encuentran intercaladas con la titania, formando así la estructura de película delgada con capas intercaladas de TiO_2 y Oro [90], [91].

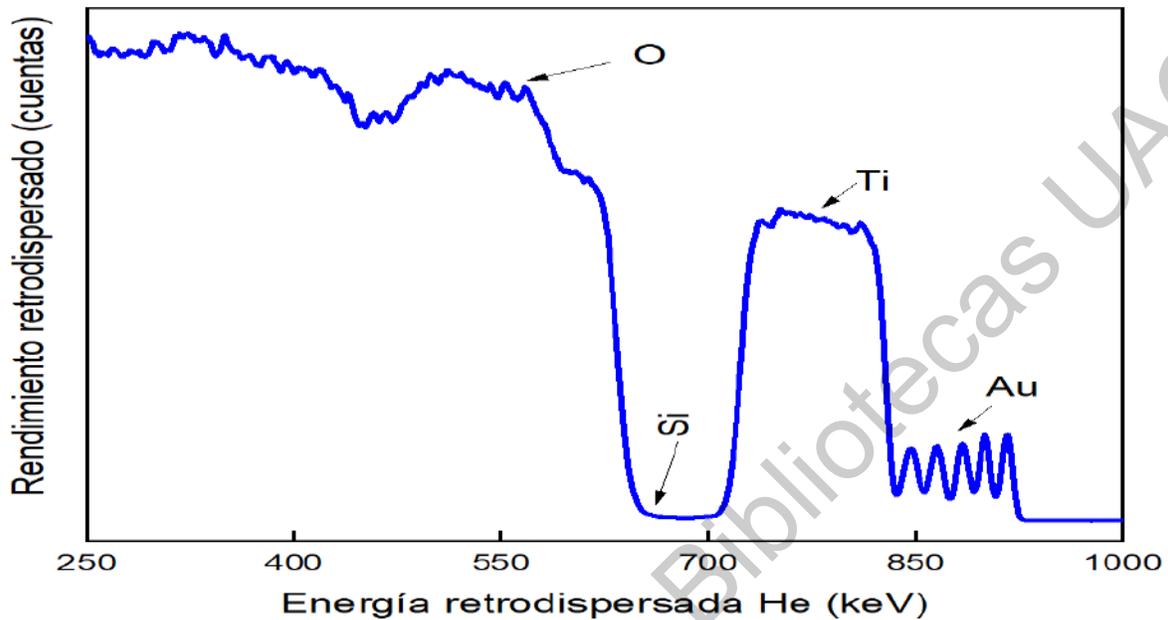


Figura 5.9 Espectro general de la película delgada mediante la técnica de RBS.

Se debe considerar que los picos equidistantes son indicativos de un buen control en la ubicación de Au dentro de la estructura multicapa tras la variación del tiempo de deposición de Ti. Las señales de Au aumentan desde la capa interna a la de salida, de acuerdo con la disminución de la señal de Ti. Por lo tanto, los resultados de la EFA proporcionan una evidencia clara que la estructura en multicapa se formó.

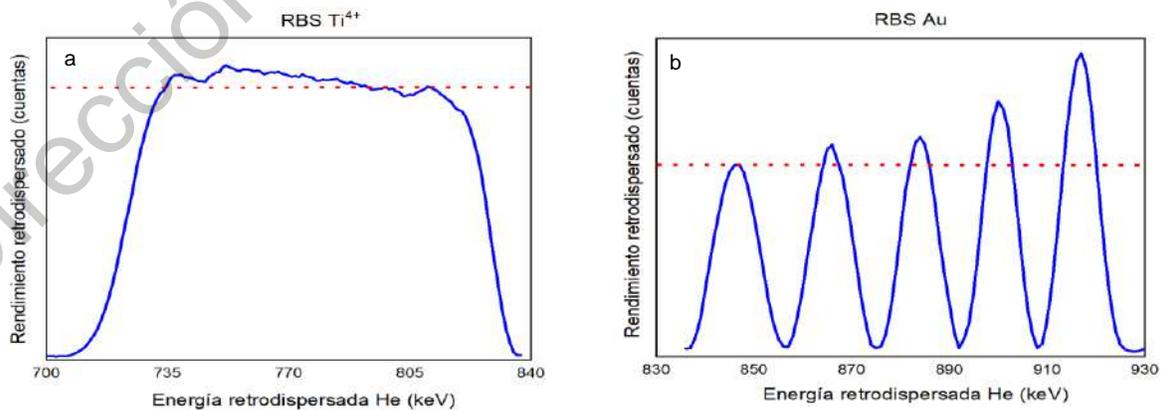


Figura 5.10 Señales particulares de los elementos presentes en la película: (a) Señal del Ti; (b) señal de las capas de Au.

5.5 Espectroscopia UV-vis

En la Figura 5.11 se muestra el espectro de transmisión del material, en el cual se pueden apreciar dos efectos importantes los cuales son provocados por la presencia de oro en este, el primero es que la absorción de luz es más eficiente respecto a la película de referencia de TiO_2 , esto se nota si observamos la línea roja (TiO_2) en el espectro de transmisión el cual cuenta con una mayor transmisión de la luz respecto a la línea azul ($\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$).

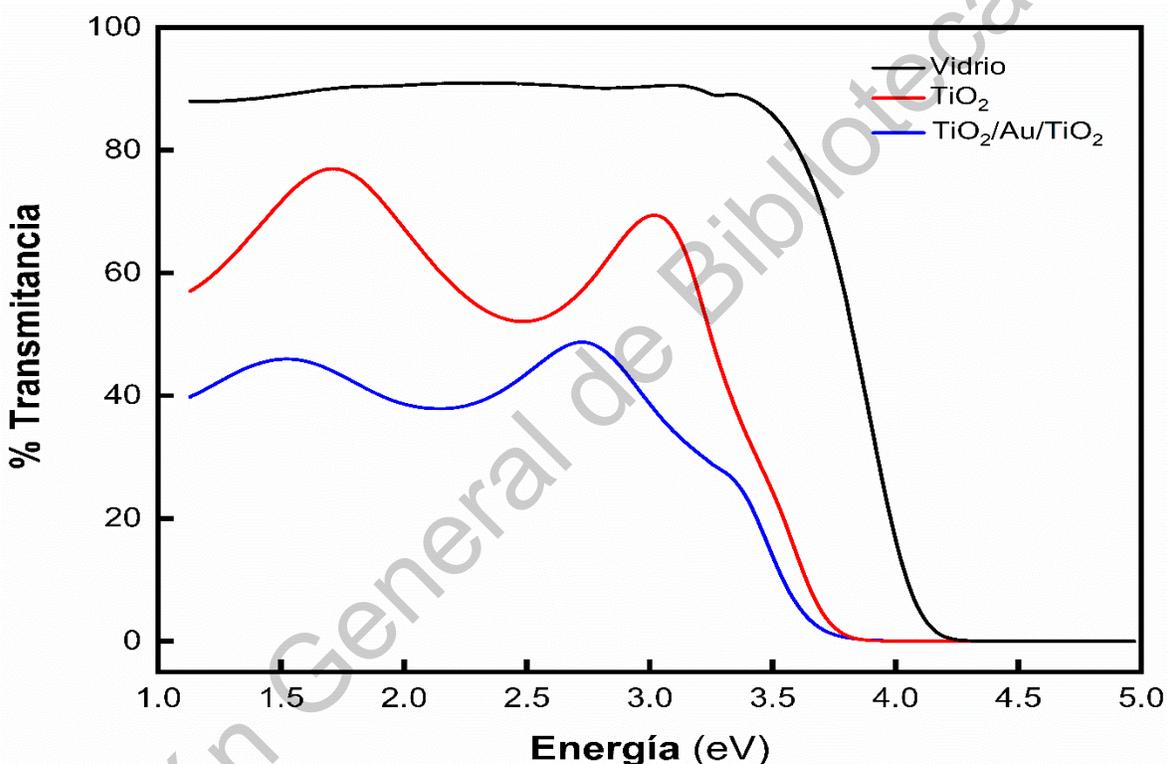


Figura 5.11 Espectro de transmitancia comparativo entre el sustrato, película de TiO_2 y película $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$.

Otra característica en los espectros de transmisión es la presencia de los máximos y mínimos debidos a la interferencia [92], a partir de los cuales se pueden determinar el grosor y los índices de refracción de la película utilizando el modelo de Goodman [93]. Los valores de espesor fueron 188 nm para la muestra sin oro y 212 nm para la que contiene oro. Para las mismas muestras, el índice de refracción fue de 2,4 y 2,1, respectivamente [94].

La brecha de banda se determinó a partir de los espectros UV / Vis utilizando el método Tauc asumiendo transiciones indirectas [95], Esto se realizó graficando $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía, como se muestra en la Figura 5.12. El coeficiente de absorción óptica se obtuvo como $\alpha = -\ln(T) / t$, donde t es el espesor de la película y T la transmitancia. La Figura 4.8 muestra los ajustes lineales y el valor de separación de banda obtenido para cada película. Se obtuvieron buenos ajustes a las curvas experimentales para ambas muestras. Como se puede ver, el valor de separación de banda obtenido para la película de TiO₂ fue de 3,48 eV, mientras que para la película multicapa se obtuvo un valor más bajo, 3,22 eV [96].

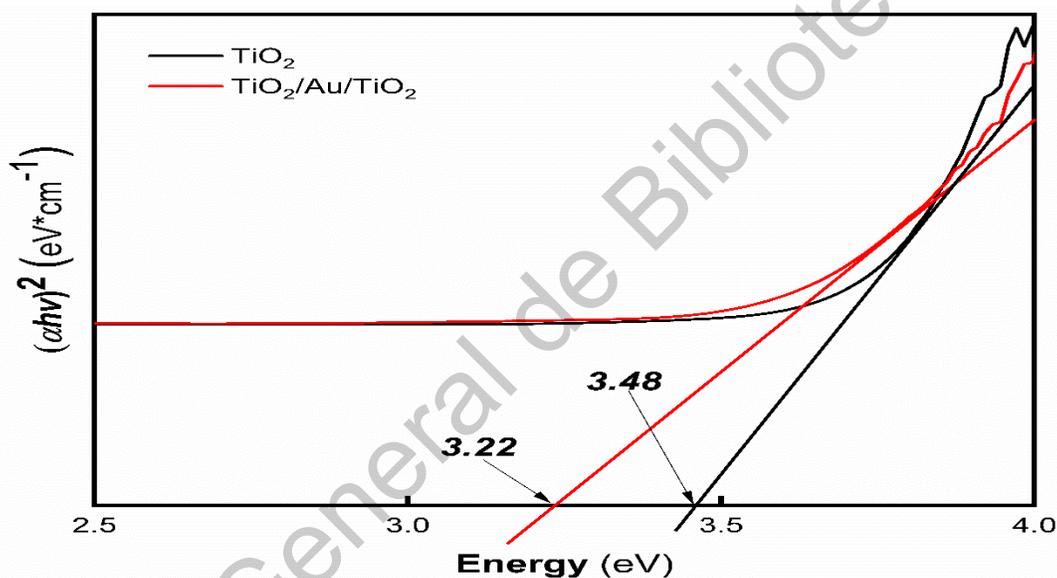


Figura 5.12 Tauc para las películas delgadas de TiO₂ y TiO₂/Au/TiO₂

Al analizar el espectro de absorbancia (Figura 5.13) se observa un corrimiento de la banda de absorción hacia el rojo (línea azul) en comparación con el material utilizado como blanco (línea roja), esto se puede atribuir a que la presencia de oro en la estructura ayuda a que se ocupe menos energía para activar el material debido a la introducción de más estados energéticos.

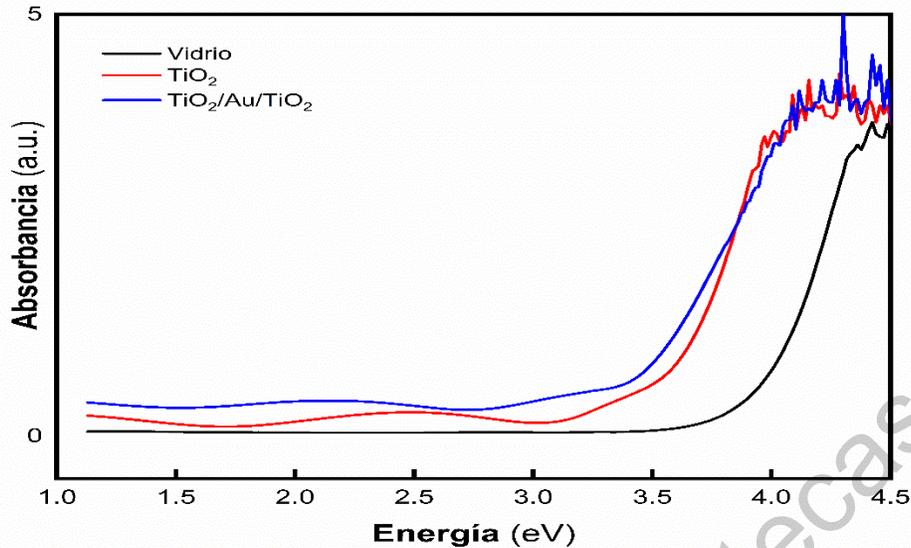


Figura 5.13 Espectro de absorción comparativo entre el sustrato, película de TiO_2 y película $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$.

La mayor contribución en la captación de energía se atribuye al titanio esto es en longitudes de onda menores de 390 nm, las señales que están por debajo de los 2,26 eV son las que corresponden a las vacancias de oxígeno, las cuales se generan por la incorporación de oro y de acuerdo con el análisis Raman y XPS este tipo de señal corresponden al comportamiento que debe tener el material [28], por otra parte también hay señales las cuales ayudan a la identificación de la presencia de Ti^{3+} , el cual también reafirma que el oro que se incorporó en la red lo hizo de una manera tanto sustitucional como intersticial [54].

5.6 Espectroscopia de fotoluminiscencia

Al comparar los espectros de emisión de los dos materiales TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$ (Figura 5.14), se puede observar que la diferencia de las intensidades es cercano a un orden de diez, siendo la de menor valor la curva de la película que contiene oro en su estructura (línea azul), esto se atribuye que el oro en la estructura facilita que el tiempo de recombinación de los electrones sea mayor al que se tiene en el material que solo contiene TiO_2 , que el tiempo de recombinación sea mayor puede ser benéfico para utilizarse en los procesos de catálisis, ya que puede facilitar a la producción de las especies oxidantes que se generan en este tipo de procesos.

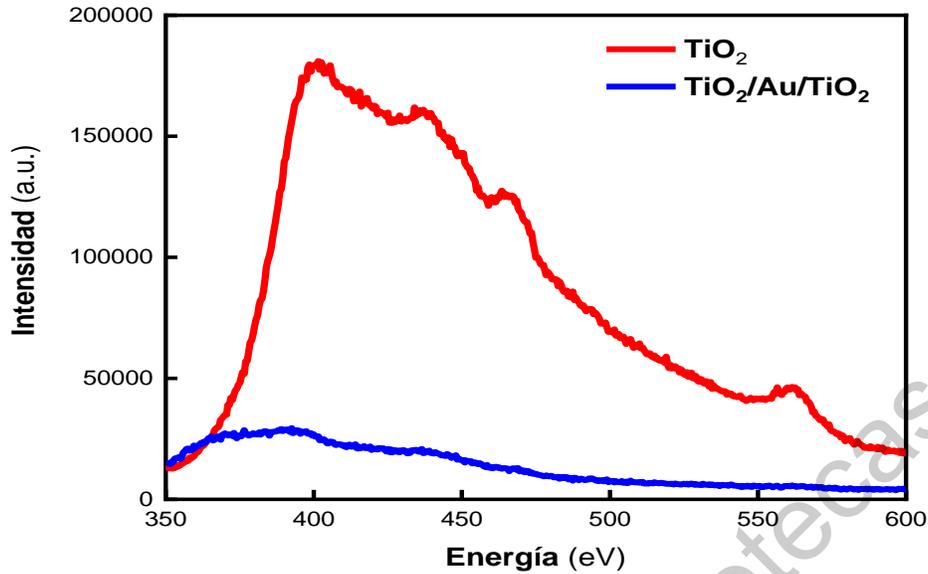


Figura 5.14 Comparación de espectro de fotoluminiscencia entre TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$

Analizando el espectro obtenido para la película $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$ (Figura 5.15) y utilizando el método de deconvolución se obtuvieron seis señales localizadas en 3,39, 3,17, 2,86, 2,64, 2,53 y 2,2 eV, las tres primeras son las más intensas y de estas la que se encuentra en 3,17 eV, este valor se debe a las vacancias de oxígeno existentes en el material [97].

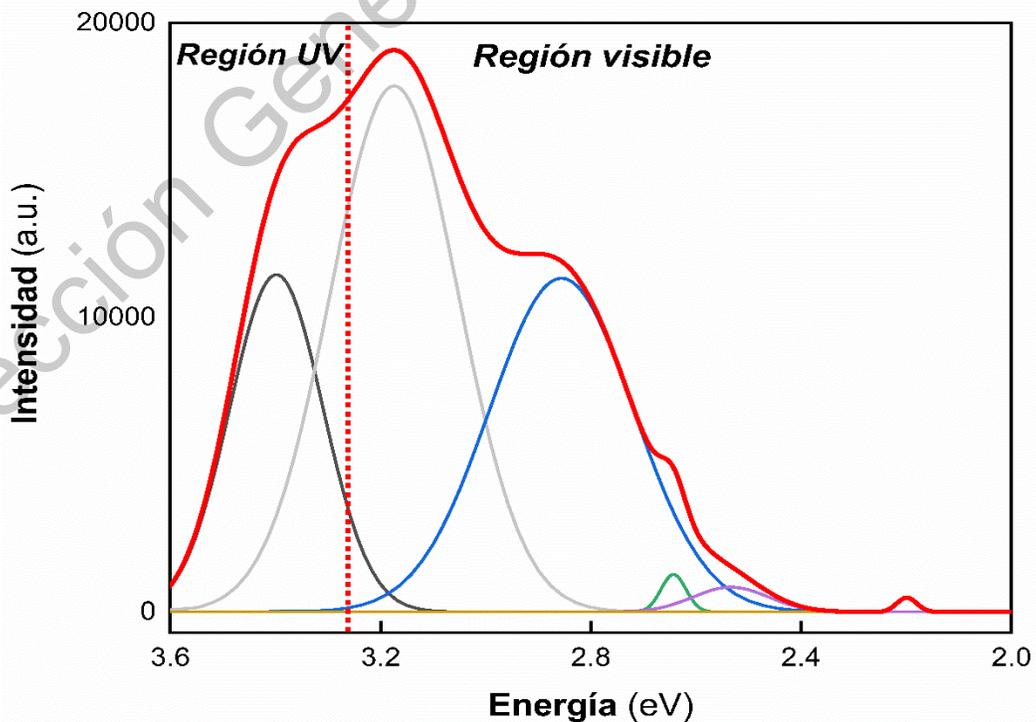


Figura 5.15 Espectro de fotoluminiscencia de la película $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$.

La señal en 3,39 eV es el valor atribuido al energía de activación, el cual es un valor muy cercano al que se obtuvo por el método de Tauc, el pico que se encuentra en 2,64 eV corresponde al excitón de la banda de valencia y la de 2,53 eV es consecuencia del excitón de enlace y a 2,2 eV se tiene al proceso de recombinación de las vacancias de oxígeno [98].

5.7 Voltamperometría cíclica

El comportamiento electroquímico de la película delgada multicapa sintetizada se estudió por voltamperometría cíclica en Na_2SO_4 0,050M a pH 3,0. La Figura 5.16 es el voltamperograma correspondiente al oro, el cual se encuentra en una ventana de potencial entre $-0,80$ a $+1,25$ V, con el pico de oxidación de Au a Au_2O_3 cerca de $+0,74$ V y el pico de reducción correspondiente a $+0,46$ V a una velocidad de barrido de $100 \text{ m}^*\text{Vs}^{-1}$.

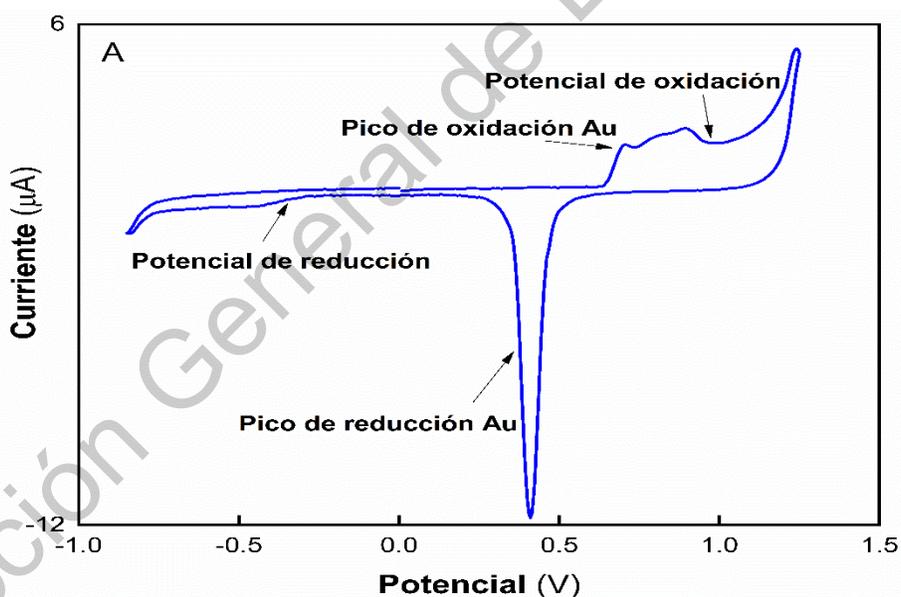


Figura 5.16 Voltamperograma de oro.

En el caso de TiO_2 , la Figura 5.17 evidencia una oxidación clara del agua ya que se debe a los $\cdot\text{OH}$ adsorbidos dentro del rango potencial entre $+0,50$ y $-2,00$ V [99].

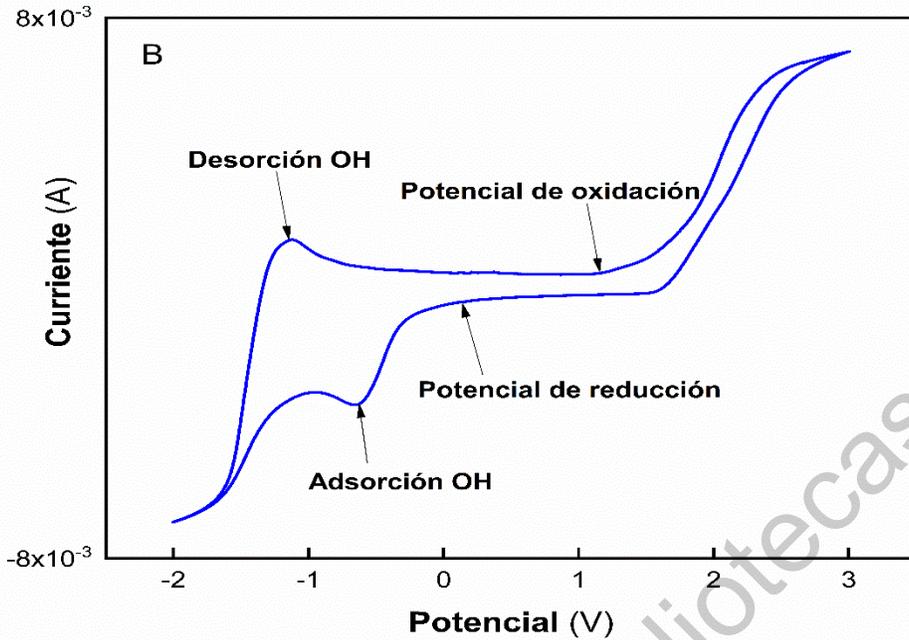


Figura 5.17 Voltamperograma de TiO_2 .

La Figura 5.18 representa el perfil obtenido para el ánodo multicapa $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$, donde un cambio a valores más positivos de los potenciales de picos de oxidación / reducción relacionados con Au, así como los potenciales de adsorción / desorción

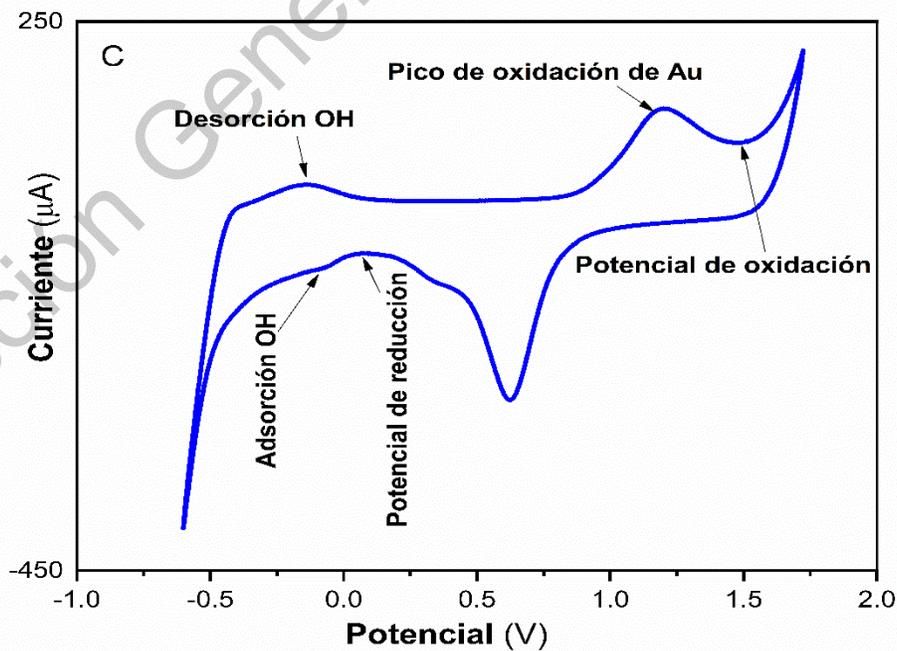


Figura 5.18 Voltamperograma $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$.

para $\bullet\text{OH}$ correspondiente a TiO_2 . Esto puede atribuirse a defectos superficiales del ánodo.

Esto puede atribuirse a defectos superficiales del ánodo. Estos hallazgos sugieren que los contaminantes podrían oxidarse más rápidamente, mejor o así la eficiencia de eliminación. Tenga en cuenta que la ventana potencial para la película multicapa se redujo en comparación con la de la película no modificada, que puede ser un efecto de los defectos superficiales promovidos por la incorporación de oro en la red.

El área electroquímica que se estimó fue de $0,9912 \text{ cm}^2$ con un factor de rugosidad de 0,2305 para la película delgada multicapa, utilizando la zona de desorción de hidrógeno entre +0,02 y -0,29 V. Esta área está relacionada con el área geométrica de ánodo de 1 cm^2 considerada para los experimentos de voltamperometría cíclica. Como el grosor de la película era muy pequeño, alrededor de 212 nm, se puede inferir que la superficie del electrodo poseía una baja densidad de sitio activo.

5.8 Cromatografía líquida de alta resolución

Para evaluar el rendimiento de la película delgada se probó en lotes de soluciones de 100 mL acuosa, la cual contenía $157 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de paracetamol y se ajustó a un pH 3, al realizar varios ensayos se encontró que la concentración del fármaco no disminuía por efecto de la irradiación directa con una fuente de luz UVA de 36W, lo cual sugiere que el paracetamol no es fotoactivo en estas condiciones.

Al realizar el mismo ensayo anterior, pero en esta ocasión se colocó la película delgada de $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$ con un área geométrica expuesta de $4,3 \text{ cm}^2$, la descomposición del paracetamol fue muy baja, este efecto se atribuye a la generación de los radicales $\bullet\text{OH}$, los cuales se obtienen de la exposición del material fotoactivo en la película (Figura 5.19).

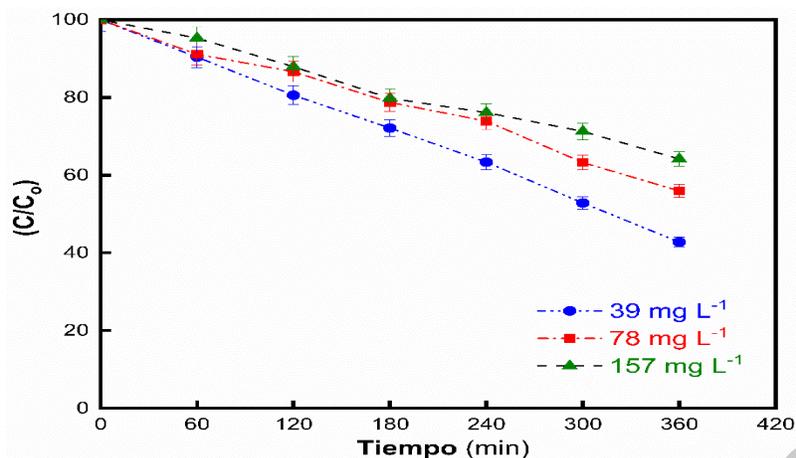


Figura 5.19 Curvas de degradación del paracetamol en solución de electrolito de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NaCl , ensayos de la degradación sin iluminación UV.

El experimento se repito con las condiciones anteriores, pero en esta roda de experimentos se utilizó luz UVA, para así promover la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, de esta manera y en combinación con la corriente presente en el sistema causó una degradación más rápida en comparación con la electroxidación. Así, el 95, 69 y 61% del fármaco desaparecieron al final del tratamiento de 39, 78 y 157 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de paracetamol respectivamente Figura 5.20.

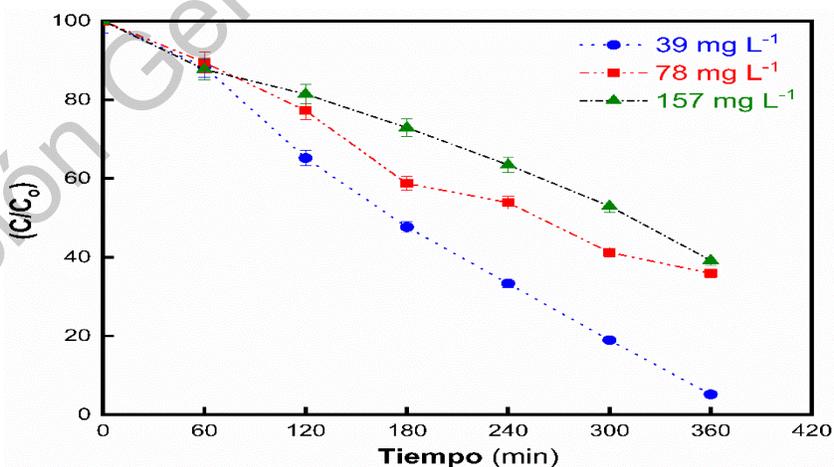


Figura 5.20 Curvas de degradación del paracetamol en solución de electrolito de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NaCl , ensayos de la degradación con iluminación UV.

Cuando se utilizó un electrolito mixto de sulfato y cloro (Figura 5.21), se produjo una degradación total a los 120 min para la solución que contenía 39 mg*L⁻¹ y para la solución de 78 mg*L⁻¹ tomo 150 min llegar al mismo resultado, pero solo se alcanzó un 50% de descomposición para la solución de 157 mg*L⁻¹. En los primeros dos casos la degradación más rápida puede ser causada por la formación de especies de cloro activo generadas por la oxidación de Cl⁻ a Cl₂ que se encuentra disuelto en el fotoánodo, consecuentemente seguido de la hidrolisis del ácido hipocloroso (HClO) [100].

El HClO es la especie de cloro activo más fuerte y predomina sobre Cl₂ a pH 3,0, luego compite con •OH para atacar las moléculas de paracetamol. Sin embargo, es bien sabido que el •OH puede ser eliminado por Cl⁻. La destrucción parcial de los radicales generados podría explicar la fuerte inhibición de la descomposición del fármaco en la gráfica a 157 mg*L⁻¹, lo que sugiere que la oxidación del paracetamol a bajas concentraciones está determinada por la generación de •OH [100], [101].

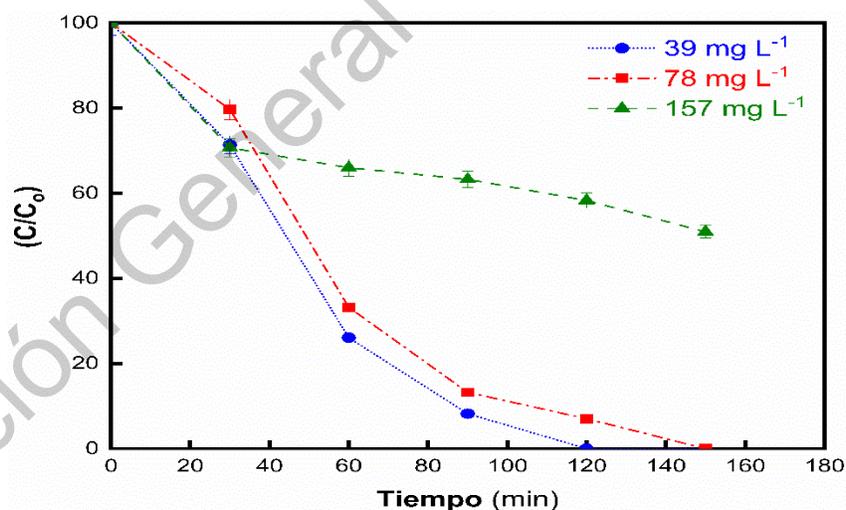


Figura 5.21 Curvas de degradación del paracetamol en solución de electrolito de (NH₄)₂SO₄ y NaCl, ensayos de la degradación con iluminación UV.

Por último, se convino el proceso de foto-electrocatalisis (FEC) y foto-electrofofentón (FEF) para degradar la solución con 39 mgL⁻¹ del fármaco, el electrolito usado fue

el que contenía sulfato y cloro adicionalmente se le agrego 0,50 mM de Fe^{2+} también se utilizó un cátodo de difusión de aire para la producción de peróxido (H_2O_2) [100].

Como se puede ver en la Figura 5.22 a este proceso solo le llevo 5 minutos eliminar todo el paracetamol. Este resultado puede explicarse por la rápida destrucción de la molécula original con las altas cantidades de $\bullet\text{OH}$ formado a partir de la reacción de Fenton en masa, muy superior a la acción de los otros agentes oxidantes formados en el fotoánodo [101].

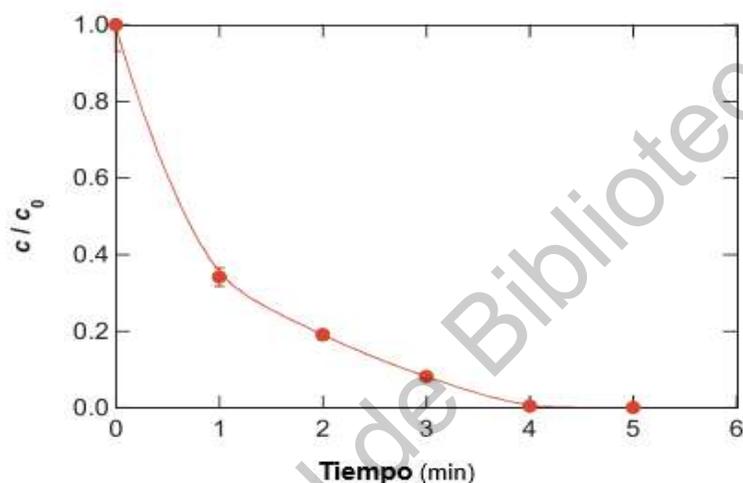


Figura 5.22 Curva de degradación del paracetamol en solución de electrolito de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NaCl utilizando proceso mixto de FEC y FEF

El orden cinético de la degradación pertenece a un orden cero, para evaluar los parámetros cinéticos de la reacción los datos se analizaron bajo el modelo cinético de la aproximación de Langmuir-Hinshelwood, los valores que se obtuvieron se presentan en la Tabla 4.1

Tabla 4.1 Valores cinéticos para los ensayos de degradación de paracetamol

	k_c	K
FEC	169,491525	0,089259
FC	144,927536	0,183511
FEC + Cl	74,074074	0,080757

De acuerdo con los valores obtenidos, estos sugiere que la velocidad de desorción en la superficie es demasiado rápido, quizá esto se deba a la densidad de corriente que se encuentra disponible en la superficie ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) y esto provoca que el proceso

sea largo, ya que al considerar los factores de disponibilidad de catalizador, el cual se encuentra en el orden de los nanogramos, las velocidades de desorción y adsorción con ordenes altos y la gran cantidad de paracetamol en la solución respecto al catalizador causan este efecto de una degradación lenta.

Para el caso específico de las velocidades de absorción y desorción obtenidas causan un efecto de pasivamiento lo cual no permite una reacción eficiente en un tiempo menor, esto es en términos simples se absorbe con facilidad, pero para llevar a cabo la reacción en la superficie el tiempo no es suficiente y la molécula puede desprenderse en algunos casos sin haber reaccionado con los radicales producidos y por lo que el proceso lleva más tiempo en realizarse.

5.9 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

Por medio de esta técnica se propuso un mecanismo de reacción en relación con las especies detectadas, esta ruta de degradación se establece considerando solo a los oxidantes principales del proceso ($\bullet\text{OH}$ y Cl^\cdot) con el fin de simplificarlo.

El proceso se inicia con la sustitución del radical OH^\cdot en la posición del C(1) por el Cl^\cdot , en la posición del C(3) se hidroxilo o lugar al N-(4-cloro-2-hidroxifenil), que este sigue su proceso de oxidación y se obtiene el N-(2-(acetiloxi)-5-clorofenil)

Las moléculas resultantes en el análisis por la técnica de gases masa se tiene, que se obtuvieron dos intermediarios clorados en la primera hora de reacción, las moléculas se muestran en la Figura 5.23.

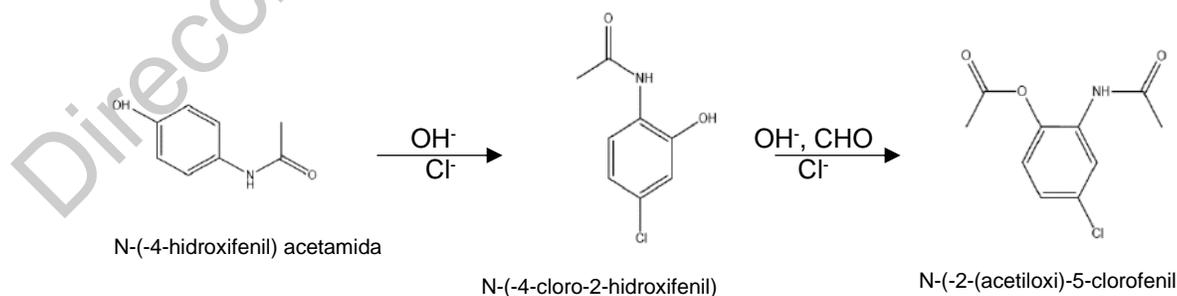


Figura 5.23 Ruta de degradación del paracetamol.

La formación de productos aromáticos como la hidroquinona, su producto de oxidación p-benzoquinona y derivados hidroxilados como tetrahidroxi-p-benzoquinona. La hidroquinona se puede producir a partir del ataque de $\bullet\text{OH}$ en la posición C(1) del anillo bencénico de paracetamol con pérdida de acetamida.

Debido a que solo se analizó la primera hora de reacción el mecanismo obtenido es limitado, pero con la presencia de estas moléculas nos ayuda a confirmar que el proceso de degradación si está oxidando a la molécula de paracetamol, ya que la presencia de estos han sido reportados en trabajos anteriores que ocupan los mismos procesos de oxidación [100], [101].

Dirección General de Bibliotecas UJAQ

Capítulo VI

Dirección General de Bibliotecas UAQ

6 Conclusiones

Las propiedades ópticas de un fotoánodo basado en $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$ obtenido por PLD, se ven mejoradas al incorporar oro en la estructura, ya que la absorción de luz es más eficiente cuando se tiene la presencia del metal en la estructura, además que se obtuvo un proceso de recombinación más lento, esto se corroboró por los espectros de fotoluminiscencia.

Para el análisis estructural, por medio de la espectroscopia Raman se pudo corroborar que la fase cristalina dominante es el rutilo, además de que por los corrimientos que presentan las señales se puede inferir que el oro no solo está superficialmente sobre la superficie del material, sino que también se encuentra dentro de la red cristalina generando un esfuerzo de tracción e cual puede ayudar a la generación de radicales superóxido, esto por el tipo de fonones de red que se generan por consecuencia de la vibración de la red, además para corroborar la incorporación de oro no solo superficial sino que también se encuentra en los intersticios se utilizó el análisis XPS, el cual muestra la presencia de oro metálico y también en su estado de oxidación $3+$, dando lugar a la presencia del Ti^{3+} el cual junto con las vacancias de oxígeno que presenta el material puede causar que el material tenga una mejora en su eficiencia.

En adición a la caracterización estructural se utilizó la técnica de RBS, la cual sugiere que se tiene una estructura tipo sándwich ($\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$), ya que las señales de las capas de oro indican que se tiene 5 capas de este material, además se puede ver como las cantidades de los elementos principalmente el Ti y el O decrecen a razón de que la cantidad de oro aumenta por capa, otra característica de la película que nos sugiere, es que la superficie de la película es plana y homogénea, ya que la señal producida por el efecto straggling forma una línea recta, la cual se puede atribuir a una superficie plana, esta deducción se apoya en la imagen SEM que se generó del material, en esta imagen se puede apreciar que la morfología de la superficie es plana y homogénea y tiene algunas partículas de oro que salen a su superficie, lo cual vuelve a apoyar las deducciones antes hechas de que el oro, no

solo esta superficialmente, sino que también se encuentra entre la red del dióxido de titanio y en complemento se obtuvo un análisis elemental del material, en el cual solo dan señales de oro, titanio y oxígeno.

Respecto a la caracterización electroquímica del material, se pudo observar que el material es apto para ser utilizado como un ánodo, las señales obtenidas del material de la película delgada $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$, corresponden a los picos de oxidación y reducción de la titania y el oro, esto nos sugiere que durante el proceso de electrocatálisis se tenga un comportamiento que beneficie los procesos de electro y foto-electrocatalisis.

En el análisis por medio de HPLC, se pudo observar que los procesos en los cuales fue aplicada una corriente obtuvo porcentajes de remoción de este fármaco por debajo del 50%, mientras que al aplicar luz con las mismas condiciones de corriente y tiempo los porcentajes de remoción aumentaron a un 70% de remoción y en el caso de la solución con menor concentración se obtuvo una remoción cerca del 100%, esto demuestra que el proceso tuvo sinergia al aplicar corriente y luz al sistema los resultados de remoción son mayores que cuando solo se aplica corriente.

Al adicionar el cloro en el electrolito y solo hacer el proceso de foto-electrocatalisis la mejora fue notoria, ya que se consiguió la degradación total del compuesto y se realizó en menos de la mitad del tiempo del proceso que no había iones cloro.

Respecto al estudio cinético, se puede determinar que en adición a la contribución del cloro ayudo a realizar la degradación en un tiempo menor y con una eficiencia mayor se debe a que bajo la tasa de desorción en el material, lo cual pudo haber permitido que el proceso catalítico tuviera mejores resultados en un tiempo menor, ya que solo la velocidad de desorción fue la que se vio afectada, la de velocidad de absorción no cambio.

Al final el proceso mixto de FEC + FEF mostro que se tiene una sinergia bastante buena en comparación con trabajos donde trabajan solo con procesos FEF, en los cuales ocupan un potencial de celda de 13 V y una corriente de 300 mA, tomando

el mismo tiempo que le toma al material que se usó en este trabajo, solo que los valores de trabajo fueron mucho menores, ya que el potencial de celda que se requiere es de 4,6 V y solo 2,00 mA, esto hace a este material bastante atractivo para usar, ya que se tiene una relación costo/efectividad mejor que con los procesos de PEF regulares.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Bibliografía

- [1] M. K. Arfanis, P. Adamou, N. G. Moustakas, T. M. Triantis, A. G. Kontos, P. Falaras, "Photocatalytic degradation of salicylic acid caffeine emerging contaminants using titania nanotubes," *Chem. Eng. J.*, vol. 310, pp. 525–536, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.CEJ.2016.06.098.
- [2] S. Garcia-Segura, E. Brillas, "Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 31, pp. 1–35, Jun. 2017, doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2017.01.005.
- [3] S. Glavanović, M. Glavanović, V. Tomišić, "Simultaneous quantitative determination of paracetamol tramadol in tablet formulation using UV spectrophotometry chemometric methods," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 157, pp. 258–264, Mar. 2016, doi: 10.1016/J.SAA.2015.12.020.
- [4] Y. Su, G.-B. Wang, D. T. F. Kuo, M. Chang, Y. Shih, "Photoelectrocatalytic degradation of the antibiotic sulfamethoxazole using TiO₂/Ti photoanode," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 186, pp. 184–192, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.APCATB.2016.01.003.
- [5] E. Moctezuma, E. Leyva, C. A. Aguilar, R. A. Luna, C. Montalvo, "Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates total reaction mechanism," *J. Hazard. Mater.*, vol. 243, pp. 130–138, Dec. 2012, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2012.10.010.
- [6] S. B. Tanuja, B. E. Kumara Swamy, K. V. Pai, "Electrochemical determination of paracetamol in presence of folic acid at nevirapine modified carbon paste electrode: A cyclic voltammetric study," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 798, pp. 17–23, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2017.05.025.
- [7] M. G. Peleyeju, E. H. Umukoro, L. Tshwenya, R. Moutloali, J. O. Babalola, O. A. Arotiba, "Photoelectrocatalytic water treatment systems: degradation,

- kinetics intermediate products studies of sulfamethoxazole on a TiO₂-exfoliated graphite electrode,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 64, pp. 40571–40580, 2017, doi: 10.1039/C7RA07399B.
- [8] D. Chowdhury, A. Paul, A. Chattopadhyay, “Photocatalytic polypyrrole-TiO₂-nanoparticles composite thin film generated at the air-water interface.,” *Langmuir*, vol. 21, no. 9, pp. 4123–4128, Apr. 2005, doi: 10.1021/la0475425.
- [9] D. Cao, Y. Wang, X. Zhao, “Combination of photocatalytic electrochemical degradation of organic pollutants from water,” *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 6, pp. 78–84, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.COAGSC.2017.05.007.
- [10] Y. Yu, W. Wen, X.-Y. Qian, J.-B. Liu, J.-M. Wu, “UV visible light photocatalytic activity of Au/TiO₂ nanoforests with Anatase/Rutile phase junctions controlled Au locations,” *Sci. Rep.*, vol. 7, p. 41253, Jan. 2017, doi: 10.1038/srep41253.
- [11] M. G. Peleyeju, E. H. Umukoro, L. Tshwenya, R. Moutloali, J. O. Babalola, O. A. Arotiba, “Photoelectrocatalytic water treatment systems: degradation, kinetics intermediate products studies of sulfamethoxazole on a TiO₂ – exfoliated graphite electrode,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 64, pp. 40571–40580, 2017, doi: 10.1039/C7RA07399B.
- [12] K.-H. Yang C.-M. Chang, “Surface-enhanced Raman scattering-active Au/TiO₂ films prepared by electrochemical photochemical methods,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 2, pp. 372–377, Feb. 2013, doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2012.10.040.
- [13] L. Feng, H. Sun, J. Ren, X. Qu, “Carbon-dot-decorated TiO₂ nanotube arrays used for photo/voltage-induced organic pollutant degradation the inactivation of bacteria.,” *Nanotechnology*, vol. 27, no. 11, p. 115301, Mar. 2016, doi: 10.1088/0957-4484/27/11/115301.
- [14] N. D. Abazović, M. I. Čomor, M. D. Dramićanin, D. J. Jovanović, S. P. Ahrenkiel, J. M. Nedeljković, “Photoluminescence of Anatase Rutile TiO₂

Particles,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 50, pp. 25366–25370, Dec. 2006, doi: 10.1021/jp064454f.

- [15] J. Singh *et al.*, “Atom beam sputtered Ag-TiO₂ plasmonic nanocomposite thin films for photocatalytic applications,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 411, pp. 347–354, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.APSUSC.2017.03.152.
- [16] S. Admassie, O. Inganäs, W. Mammo, E. Perzon, M. R. Persson, “Electrochemical optical studies of the energía de activacións of alternating polyfluorene copolymers,” *Synth. Met.*, vol. 156, no. 7–8, pp. 614–623, Apr. 2006, doi: 10.1016/J.SYNTHMET.2006.02.013.
- [17] M. Jithin *et al.*, “Growth, mechanism properties of TiO₂ nanorods embedded nanopillar: Evidence of lattice orientation effect,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 109, pp. 145–153, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.SPML.2017.04.046.
- [18] G. Li *et al.*, “Enhanced simultaneous PEC eradication of bacteria antibiotics by facilely fabricated high-activity {001} facets TiO₂ mounted onto TiO₂ nanotubular photoanode,” *Water Res.*, vol. 101, pp. 597–605, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.06.001.
- [19] D. K. Hwang, Y.-G. Shul, K. Oh, “Photocatalytic Application of Au–TiO₂ Immobilized in Polycarbonate Film,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 50, pp. 17907–17912, Dec. 2013, doi: 10.1021/ie402800f.
- [20] X. Z. Li F. B. Li, “Study of Au/Au³⁺-TiO₂ Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water Wastewater Treatment,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 11, pp. 2381–2387, Jun. 2001, doi: 10.1021/es001752w.
- [21] N. Jallouli, K. Elghniji, H. Trabelsi, M. Ksibi, “Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO₂ nanoparticles TiO₂/cellulosic fiber under UV sunlight irradiation,” *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S3640–S3645, May 2017, doi: 10.1016/J.ARABJC.2014.03.014.
- [22] D. Liu *et al.*, “Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue using F

doped TiO₂ photoelectrode under visible light irradiation,” *Chemosphere*, vol. 185, pp. 574–581, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.07.071.

- [23] C.-Y. Kao, J.-D. Liao, I.-W. Huang, C.-W. Chang, “Photo-catalytic effect enhanced by the chemisorption of phenylethyl-mercaptan-assembled monolayers on Au-clusters/TiO₂-anatase thin film,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 23, pp. 4887–4891, Jul. 2012, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2012.05.087.
- [24] Q. Sun, Y.-P. Peng, H. Chen, K.-L. Chang, Y.-N. Qiu, S.-W. Lai, “Photoelectrochemical oxidation of ibuprofen via Cu₂O-doped TiO₂ nanotube arrays,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 319, pp. 121–129, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2016.02.078.
- [25] D. Sánchez-Rodríguez, M. G. Méndez Medrano, H. Remita, V. Escobar-Barrios, “Photocatalytic properties of BiOCl-TiO₂ composites for phenol photodegradation,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 2, pp. 1601–1612, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.JECE.2018.01.061.
- [26] H. Wang, T. You, W. Shi, J. Li, L. Guo, “Au/TiO₂/Au as a Plasmonic Coupling Photocatalyst,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 10, pp. 6490–6494, Mar. 2012, doi: 10.1021/jp212303q.
- [27] D. Li, J. Jia, Y. Zhang, N. Wang, X. Guo, X. Yu, “Preparation characterization of Nano-graphite/TiO₂ composite photoelectrode for photoelectrocatalytic degradation of hazardous pollutant,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 315, pp. 1–10, Sep. 2016, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2016.04.053.
- [28] X. Wang *et al.*, “Three-dimensional hierarchical anatase@rutile TiO₂ nanotree array films decorated by silver nanoparticles as ultrasensitive recyclable surface-enhanced Raman scattering substrates,” *J. Alloys Compd.*, vol. 725, pp. 1166–1174, Nov. 2017, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2017.07.242.
- [29] R. Nechache, M. Nicklaus, N. Diffalah, A. Ruediger, F. Rosei, “Pulsed laser deposition growth of rutile TiO₂ nanowires on Silicon substrates,” *Appl. Surf.*

- Sci.*, vol. 313, pp. 48–52, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.APSUSC.2014.05.123.
- [30] E. Alves *et al.*, “Structural optical studies of Au doped titanium oxide films,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 272, pp. 61–65, Feb. 2012, doi: 10.1016/J.NIMB.2011.01.033.
- [31] D. Li, X. Guo, H. Song, T. Sun, J. Wan, “Preparation of RuO₂-TiO₂/Nano-graphite composite anode for electrochemical degradation of ceftriaxone sodium,” *J. Hazard. Mater.*, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2018.03.007.
- [32] J. W. Gerlach S. Mändl, “Correlation between RBS, reflectometry ellipsometry data for TiO₂ films deposited on Si,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 242, no. 1–2, pp. 289–292, Jan. 2006, doi: 10.1016/J.NIMB.2005.08.044.
- [33] D. Saha *et al.*, “Spectroscopic ellipsometry characterization of amorphous crystalline TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition at different temperatures,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 315, pp. 116–123, Oct. 2014, doi: 10.1016/J.APSUSC.2014.07.098.
- [34] E. Arcadipane, R. Sanz, M. Miritello, M. G. Grimaldi, V. Privitera, L. Romano, “TiO₂ nanowires on Ti thin film for water purification,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 42, pp. 24–27, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.MSSP.2015.07.055.
- [35] E. Zuccato *et al.*, “Pharmaceuticals in the Environment in Italy: Causes, Occurrence, Effects Control,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 13, no. 1, pp. 15–21, 2006, doi: 10.1065/espr2006.01.004.
- [36] J. Fick, H. Söderström, R. H. Lindberg, C. Phan, M. Tysklind, D. G. J. Larsson, “Contamination of surface, ground, drinking water from pharmaceutical production,” *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 28, no. 12, pp. 2522–2527, Jan. 2010, doi: 10.1897/09-073.1.
- [37] I. Sirés E. Brillas, “Remediation of water pollution caused by pharmaceutical

residues based on electrochemical separation degradation technologies: A review,” *Environ. Int.*, vol. 40, pp. 212–229, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.07.012>.

- [38] L. F. Prescott, “Kinetics metabolism of paracetamol phenacetin.,” *Br. J. Clin. Pharmacol.*, vol. 10, no. S2, pp. 291S-298S, Aug. 2018, doi: 10.1111/j.1365-2125.1980.tb01812.x.
- [39] J. P. S. Sidhu *et al.*, “Sewage pollution in urban stormwater runoff as evident from the widespread presence of multiple microbial chemical source tracking markers,” *Sci. Total Environ.*, vol. 463–464, pp. 488–496, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.020>.
- [40] D. R. Livingstone, “Biotechnology pollution monitoring: Use of molecular biomarkers in the aquatic environment,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 57, no. 3, pp. 195–211, Aug. 1993, doi: 10.1002/jctb.280570302.
- [41] M. Chen, J. Liu, Y. Bi, S. Rehman, Z. Dang, P. Wu, “Multifunctional magnetic MgMn-oxide composite for efficient purification of Cd²⁺ paracetamol pollution: Synergetic effect stability,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 388, p. 122078, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122078.
- [42] N. Villota, J. M. Lomas, L. M. Camarero, “Kinetic modelling of water-color changes in a photo-Fenton system applied to oxidate paracetamol,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 356, pp. 573–579, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.01.040.
- [43] P. Eiamchai, P. Chindaudom, A. Pokaipisit, P. Limsuwan, “A spectroscopic ellipsometry study of TiO₂ thin films prepared by ion-assisted electron-beam evaporation,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, no. 3, pp. 707–712, May 2009, doi: 10.1016/J.CAP.2008.06.011.
- [44] P. D. Nsimama, A. Herz, D. Wang, “Influence of the substrate on the morphological evolution of gold thin films during solid-state dewetting,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 388, pp. 475–482, Dec. 2016, doi:

10.1016/J.APSUSC.2015.11.185.

- [45] J. Tian, H. Gao, H. Kong, P. Yang, W. Zhang, J. Chu, "Influence of transition metal doping on the structural, optical, magnetic properties of TiO₂ films deposited on Si substrates by a sol-gel process," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 533, Dec. 2013, doi: 10.1186/1556-276X-8-533.
- [46] H. L. Ma, J. Y. Yang, Y. Dai, Y. B. Zhang, B. Lu, G. H. Ma, "Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 18, pp. 7497–7500, Jul. 2007, doi: 10.1016/J.APSUSC.2007.03.047.
- [47] X. Cheng, P. Wang, H. Liu, "Visible-light-driven photoelectrocatalytic degradation of diclofenac by N, S-TiO₂/TiO₂ NTs photoelectrode: performance mechanism study," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 3, pp. 1713–1719, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.JECE.2015.06.015.
- [48] S.-J. Yuan *et al.*, "Degradation of Organic Pollutants in a Photoelectrocatalytic System Enhanced by a Microbial Fuel Cell," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 14, pp. 5575–5580, Jul. 2010, doi: 10.1021/es101317z.
- [49] M. A. O. Emmanuel Mousset, Nihal Oturan, "An unprecedented route of •OH radical reactivity: ipso-substitution with perhalogenocarbon compounds," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 226, pp. 135–156, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.12.028.
- [50] I. Sirés E. Brillas, "Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation degradation technologies: A review," 2012, doi: 10.1016/j.envint.2011.07.012.
- [51] L. Fern o Garcés Giraldo, E. Alejandro Mejía Franco, J. Julián Santamaría Arango, "Artículo de Revisión Resumen La fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales."
- [52] A. Turolla, M. Bestetti, M. Antonelli, "Optimization of heterogeneous

photoelectrocatalysis on nanotubular TiO₂ electrodes: Reactor configuration kinetic modelling,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 182, pp. 171–179, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.ces.2018.02.041.

[53] M. Panizza G. Cerisola, “Direct Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants,” *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 12, pp. 6541–6569, Aug. 2009, doi: 10.1021/cr9001319.

[54] N. Kruse S. Chenakin, “XPS characterization of Au/TiO₂ catalysts: Binding energy assessment irradiation effects,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 391, no. 1–2, pp. 367–376, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.APCATA.2010.05.039.

[55] M. V., K. P., M. R. G., “Influence of silver nanoparticles on titanium oxide nitrogen doped titanium oxide thin films for sun light photocatalysis,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 436, pp. 708–719, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.APSUSC.2017.11.279.

[56] S. G. Rao, M. A. Gondal, M. A. Dastageer, “Thickness dependent morphology of Au-TiO₂ optical study of TiO₂ thin films on patterns of self-assembled monolayers,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 231, pp. 412–417, Sep. 2013, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2012.04.073.

[57] M. G. Méndez-Medrano *et al.*, “Surface Modification of TiO₂ with Au Nanoclusters for Efficient Water Treatment Hydrogen Generation under Visible Light,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 43, pp. 25010–25022, Nov. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b06854.

[58] S. Y. Arman, H. Omidvar, S. H. Tabaian, M. Sajjadnejad, S. Fouladv , S. Afshar, “Evaluation of nanostructured S-doped TiO₂ thin films their photoelectrochemical application as photoanode for corrosion protection of 304 stainless steel,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 251, pp. 162–169, Jul. 2014, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2014.04.020.

[59] S. Garcia-Segura, E. Brillas, “Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters,” *Journal of Photochemistry*

Photobiology C: Photochemistry Reviews, vol. 31. Elsevier B.V., pp. 1–35, Jun. 01, 2017, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2017.01.005.

- [60] Y. Zhang *et al.*, “Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO₂ film electrodes: An overview,” *Chemosphere*, vol. 88, no. 2. Pergamon, pp. 145–154, Jun. 01, 2012, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.020.
- [61] J. Georgieva, E. Valova, S. Armyanov, N. Philippidis, I. Poullos, S. Sotiropoulos, “Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes vapours: A short review with emphasis to TiO₂-WO₃ photoanodes,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 211–212. Elsevier, pp. 30–46, Apr. 15, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.069.
- [62] M. Morozova, P. Kluson, J. Krysa, M. Vesely, P. Dzik, O. Solcova, “Electrochemical properties of TiO₂ electrode prepared by various methods,” in *Procedia Engineering*, Jan. 2012, vol. 42, pp. 573–580, doi: 10.1016/j.proeng.2012.07.450.
- [63] M. A. Henderson, “A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 66, no. 6, pp. 185–297, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>.
- [64] P. V. Laxma Reddy, B. Kavitha, P. A. Kumar Reddy, K.-H. Kim, “TiO₂-based photocatalytic disinfection of microbes in aqueous media: A review,” *Environ. Res.*, vol. 154, pp. 296–303, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.ENVRES.2017.01.018.
- [65] U. Diebold, “Structure properties of TiO₂ surfaces: A brief review,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 76, no. 5, pp. 681–687, Mar. 2003, doi: 10.1007/s00339-002-2004-5.
- [66] A. Kusior, J. Banas, A. Trenczek-Zajac, P. Zubrzycka, A. Micek-Ilnicka, M. Radecka, “Structural properties of TiO₂ nanomaterials,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1157, pp. 327–336, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.molstruc.2017.12.064.

- [67] Z. He, W. or W. X. Que, H. Xie, *Titanium dioxide: Structure, properties applications*. 2013.
- [68] U. Diebold, "Structure properties of TiO₂ surfaces: a brief review," *Appl. Phys. A*, vol. 76, no. 5, pp. 681–687, Mar. 2003, doi: 10.1007/s00339-002-2004-5.
- [69] F. Bertolotti *et al.*, "Structure, Morphology, Faceting of TiO₂ Photocatalysts by the Debye Scattering Equation Method. The P25 P90 Cases of Study," doi: 10.3390/nano10040743.
- [70] R. B. Dominguez-Espindola, J. C. Varia, A. Alvarez-Gallegos, M. L. Ortiz-Hernandez, J. L. Pena-Camacho, S. Silva-Martinez, "Photoelectrocatalytic inactivation of fecal coliform bacteria in urban wastewater using nanoparticulated films of TiO₂ TiO₂/Ag.," *Environ. Technol.*, vol. 38, no. 5, pp. 606–614, Mar. 2017, doi: 10.1080/09593330.2016.1205148.
- [71] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5, pp. 53–229, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).
- [72] N.-G. Park, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, "Comparison of Dye-Sensitized Rutile- Anatase-Based TiO₂ Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 38, pp. 8989–8994, Sep. 2000, doi: 10.1021/jp994365l.
- [73] S.-D. Mo W. Y. Ching, "Electronic optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, brookite," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 19, pp. 13023–13032, May 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.51.13023.
- [74] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).
- [75] R. A. Spurr H. Myers, "Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer," *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 5, pp. 760–762, May 1957, doi: 10.1021/ac60125a006.
- [76] M.-X. Chen X. H. Yan, "A new magic titanium-doped gold cluster orientation

dependent cluster-cluster interaction,” *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 17, p. 174305, May 2008, doi: 10.1063/1.2916588.

- [77] Z. Jiang *et al.*, “Direct XPS Evidence for Charge Transfer from a Reduced Rutile TiO₂ (110) Surface to Au Clusters,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 33, pp. 12434–12439, Aug. 2007, doi: 10.1021/jp073446b.
- [78] F. B. Li X. Z. Li, “Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 228, no. 1, pp. 15–27, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00953-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00953-X).
- [79] G. K. Hubler, “Pulsed Láser Deposition,” *MRS Bull.*, vol. 17, no. 2, pp. 26–29, 1992, doi: DOI: 10.1557/S0883769400040586.
- [80] R. K. Singh J. Narayan, “Pulsed-láser evaporation technique for deposition of thin films: Physics theoretical model,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 13, pp. 8843–8859, May 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.41.8843.
- [81] T. Minami, “Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 17, pp. 5822–5828, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.063>.
- [82] S. Camacho-López, R. Evans, L. Escobar-Alarcón, M. A. Camacho-López, M. A. Camacho-López, “Polarization-dependent single-beam láser-induced grating-like effects on titanium films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5 PART 2, pp. 3028–3032, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.08.085.
- [83] P. Krishnan *et al.*, “Characterization of photocatalytic TiO₂ powder under varied environments using near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–11, Feb. 2017, doi: 10.1038/srep43298.
- [84] B. Bharti, S. Kumar, H. N. Lee, R. Kumar, “Formation of oxygen vacancies Ti³⁺ state in TiO₂ thin film enhanced optical properties by air plasma

treatment,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–12, Aug. 2016, doi: 10.1038/srep32355.

- [85] D. Tsukamoto, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, “Gold nanoparticles located at the interface of anatase/rutile TiO₂ particles as active plasmonic photocatalysts for aerobic oxidation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 14, pp. 6309–6315, Apr. 2012, doi: 10.1021/ja2120647.
- [86] S.-C. Li U. Diebold, “Reactivity of TiO₂ Rutile Anatase Surfaces toward Nitroaromatics,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 1, pp. 64–66, Jan. 2010, doi: 10.1021/ja907865t.
- [87] B. F. Tian Lan,* Xiaoli Tang, “Phonon anharmonicity of rutile TiO₂ studied by Raman spectrometry molecular dynamics simulations,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, 2012.
- [88] U. Balach ran N. G. Eror, “Raman spectra of titanium dioxide,” *J. Solid State Chem.*, vol. 42, no. 3, pp. 276–282, May 1982, doi: 10.1016/0022-4596(82)90006-8.
- [89] O. Frank, M. Zukalova, B. Laskova, J. Kürti, J. Koltai, L. Kavan, “Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18),” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 42, pp. 14567–14572, Nov. 2012, doi: 10.1039/c2cp42763j.
- [90] K. Drogowska *et al.*, “RBS, XRR optical reflectivity measurements of Ti-TiO₂ thin films deposited by magnetron sputtering,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 2, pp. 296–301, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.materresbull.2011.11.026.
- [91] E. Arcadipane *et al.*, “TiO₂ nanowires on Ti thin film for water purification,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 42, pp. 24–27, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.mssp.2015.07.055.
- [92] E. Alves *et al.*, “Structural optical studies of Au doped titanium oxide films,” in *Nuclear Instruments Methods in Physics Research, Section B: Beam*

Interactions with Materials Atoms, Feb. 2012, vol. 272, pp. 61–65, doi: 10.1016/j.nimb.2011.01.033.

- [93] A. M. Goodman, “Optical interference method for the approximate determination of refractive index thickness of a transparent layer,” *Appl. Opt.*, vol. 17, no. 17, p. 2779, Sep. 1978, doi: 10.1364/ao.17.002779.
- [94] I. Olvera-Rodríguez *et al.*, “TiO₂/Au/TiO₂ multilayer thin-film photoanodes synthesized by pulsed laser deposition for photoelectrochemical degradation of organic pollutants,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 224, pp. 189–198, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.020>.
- [95] J. Tauc, “Optical Properties Electronic Structure of Amorphous Semiconductors,” in *Optical Properties of Solids*, Springer US, 1969, pp. 123–136.
- [96] Q. Sun, Y. P. Peng, H. Chen, K. L. Chang, Y. N. Qiu, S. W. Lai, “Photoelectrochemical oxidation of ibuprofen via Cu₂O-doped TiO₂ nanotube arrays,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 319, pp. 121–129, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.02.078.
- [97] G. Li, Y. Jin, Y. Zhang, Y. Zhang, L. Zhang, “Fine structures of photoluminescence spectra of TiO₂ thin films with the addition of ZnFe₂O₄,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 11, p. 101, Jun. 2002, doi: 10.1088/0022-3727/35/11/101.
- [98] D. K. Pallotti, L. Passoni, P. Maddalena, F. Di Fonzo, S. Lettieri, “Photoluminescence Mechanisms in Anatase Rutile TiO₂,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 16, pp. 9011–9021, Apr. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b00321.
- [99] D. Li, X. Guo, H. Song, T. Sun, J. Wan, “Preparation of RuO₂-TiO₂/Nano-graphite composite anode for electrochemical degradation of ceftriaxone sodium,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 351, pp. 250–259, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.03.007.

- [100] E. Brillas *et al.*, "Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode," *Chemosphere*, vol. 58, no. 4, pp. 399–406, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.028.
- [101] I. Sirés *et al.*, "Electrochemical Degradation of Paracetamol from Water by Catalytic Action of Fe²⁺, Cu²⁺, UVA Light on Electrogenenerated Hydrogen Peroxide," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 1, p. D1, Nov. 2006, doi: 10.1149/1.2130568.
- [102] L. Beránek, "An Examination of the Langmuir-Hinshelwood Model Using Ion Exchange Catalysts," *Catal. Rev.*, vol. 16, no. 1, pp. 1–35, Jan. 1977, doi: 10.1080/03602457708079633.
- [103] C. Becker, "From Langmuir to Ertl: The 'Nobel' History of the Surface Science Approach to Heterogeneous Catalysis," in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science Electrochemistry*, Elsevier, 2018, pp. 99–106.
- [104] M. de Assumpção Pereira-da-Silva, F. A. Ferri, "1 - Scanning Electron Microscopy," in *Micro Nano Technologies*, A. L. Da Róz, M. Ferreira, F. de Lima Leite, O. N. B. T.-N. T. Oliveira, Eds. William rew Publishing, 2017, pp. 1–35.
- [105] A. Yoshida, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, "Chapter 5 - Scanning Electron Microscopy," M. Inagaki, F. B. T.-M. S. E. of C. Kang, Eds. Butterworth-Heinemann, 2016, pp. 71–93.
- [106] A. V. Girão, G. Caputo, M. C. Ferro, "Chapter 6 - Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS)," in *Characterization Analysis of Microplastics*, vol. 75, T. A. P. Rocha-Santos, A. C. B. T.-C. A. C. Duarte, Eds. Elsevier, 2017, pp. 153–168.
- [107] S. Y. Kim, J. Park, H. C. Choi, J. P. Ahn, J. Q. Hou, H. S. Kang, "X-ray Photoelectron Spectroscopy First Principles Calculation of BCN Nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 6, pp. 1705–1716, Feb. 2007, doi: 10.1021/ja067592r.

- [108] H. Konno, "Chapter 8 - X-ray Photoelectron Spectroscopy," M. Inagaki F. B. T.-M. S. E. of C. Kang, Eds. Butterworth-Heinemann, 2016, pp. 153–171.
- [109] M. Aziz A. F. Ismail, "Chapter 5 - X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)," N. Hilal, A. F. Ismail, T. Matsuura, D. B. T.-M. C. Oatley-Radcliffe, Eds. Elsevier, 2017, pp. 81–93.
- [110] Y. Kaburagi, A. Yoshida, Y. Hishiyama, "Chapter 7 - Raman Spectroscopy," M. Inagaki F. B. T.-M. S. E. of C. Kang, Eds. Butterworth-Heinemann, 2016, pp. 125–152.
- [111] N. John S. George, "Chapter 5 - Raman Spectroscopy," in *Micro Nano Technologies*, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, R. K. B. T.-S. M. for N. C. Mishra, Eds. Elsevier, 2017, pp. 95–127.
- [112] P. S. Goh, A. F. Ismail, B. C. Ng, "Chapter 2 - Raman Spectroscopy," N. Hilal, A. F. Ismail, T. Matsuura, D. B. T.-M. C. Oatley-Radcliffe, Eds. Elsevier, 2017, pp. 31–46.
- [113] P. J. Larkin, "Chapter 1 - Introduction: Infrared Raman Spectroscopy," P. J. B. T.-I. R. S. (Second E. Larkin, Ed. Elsevier, 2018, pp. 1–5.
- [114] J. Chowdhury, "Chapter 7 - Resonance Raman Spectroscopy: Principles Applications," V. P. B. T.-M. L. S. Gupta, Ed. Elsevier, 2018, pp. 147–164.
- [115] S. Ebnesajjad, "4 - Surface Material Characterization Techniques," in *Plastics Design Library*, S. B. T.-H. of A. S. P. Ebnesajjad, Ed. Oxford: William rew Publishing, 2011, pp. 31–48.
- [116] T. G. FINSTAD W.-K. CHU, "10 - Rutherford Backscattering Spectrometry on Thin Solid Films," vol. 27, K. N. TU R. B. T.-T. on M. S. & T. ROSENBERG, Eds. Elsevier, 1988, pp. 391–447.
- [117] K. KUBOTA *et al.*, "CHARACTERIZATION OF AMORPHOUS SILICON FILMS BY RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROMETRY," H. H. ERSEN, J. BØTTIGER, H. B. T.-I. B. A. KNUDSEN, Eds. Elsevier, 1980, pp.

211–215.

- [118] R. J. Ouellette J. D. Rawn, “14 - UV–Visible Infrared Spectroscopy,” R. J. Ouellette J. D. B. T.-O. C. (Second E. Rawn, Eds. Academic Press, 2018, pp. 409–425.
- [119] A. Chrostowska C. Darrigan, “Chapter 4 - UV-Photoelectron Spectroscopy of Organosilicon Compounds,” V. Y. B. T.-O. C. Lee, Ed. Academic Press, 2017, pp. 115–166.
- [120] J. Workman, “7 - UV-VIS Spectroscopy Charts,” J. B. T.-T. H. of O. C. Workman, Ed. Burlington: Academic Press, 2001, p. 63.
- [121] G. George, R. Wilson, J. Joy, “Chapter 3 - Ultraviolet Spectroscopy: A Facile Approach for the Characterization of Nanomaterials,” in *Micro Nano Technologies*, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, R. K. B. T.-S. M. for N. C. Mishra, Eds. Elsevier, 2017, pp. 55–72.
- [122] F. A. Villamena, “Chapter 4 - Fluorescence Technique,” F. A. B. T.-R. S. D. in B. Villamena, Ed. Boston: Elsevier, 2017, pp. 87–162.
- [123] D. E. Wolf, “Chapter 4 - Fundamentals of Fluorescence Fluorescence Microscopy,” in *Digital Microscopy*, vol. 114, G. Sluder D. E. B. T.-M. in C. B. Wolf, Eds. Academic Press, 2013, pp. 69–97.
- [124] J. C. Zwinkels, P. C. DeRose, J. E. Lel, “Chapter 7 - Spectral Fluorescence Measurements,” in *Spectrophotometry*, vol. 46, T. A. Germer, J. C. Zwinkels, B. K. B. T.-E. M. in the P. S. Tsai, Eds. Academic Press, 2014, pp. 221–290.
- [125] B. Geavlete, P. A. Geavlete, D. Georgescu, R. Muțescu, M. Jecu, “Chapter 2 - Fluorescence Cystoscopy,” P. A. B. T.-E. D. T. in U. B. P. Geavlete, Ed. San Diego: Academic Press, 2016, pp. 25–63.
- [126] V. Climent J. M. Feliu, “Cyclic Voltammetry,” K. B. T.-E. of I. C. W elt, Ed. Oxford: Elsevier, 2018, pp. 48–74.

- [127] D. PLETCHER, R. GREFF, R. PEAT, L. M. PETER, J. ROBINSON, "6 - Potential sweep techniques cyclic voltammetry," D. PLETCHER, R. GREFF, R. PEAT, L. M. PETER, J. B. T.-I. M. in E. ROBINSON, Eds. Woodhead Publishing, 2010, pp. 178–228.
- [128] G. Bontempelli R. Toniolo, "MEASUREMENT METHODS | Electrochemical: Linear Sweep Cyclic Voltammetry," J. B. T.-E. of E. P. S. Garche, Ed. Amsterdam: Elsevier, 2009, pp. 643–654.
- [129] S. C. Moldoveanu V. David, "Chapter 4 - Basic Information Regarding the HPLC Techniques," S. C. Moldoveanu V. B. T.-S. of the H. M. in C. A. David, Eds. Boston: Elsevier, 2017, pp. 87–187.
- [130] S. C. Moldoveanu V. David, "Chapter 15 - The Practice of HPLC," S. C. Moldoveanu V. B. T.-S. of the H. M. in C. A. David, Eds. Boston: Elsevier, 2017, pp. 463–470.
- [131] M. E. LaCourse W. R. LaCourse, "Chapter 17 - General instrumentation in HPLC*," S. Fanali, P. R. Haddad, C. F. Poole, M.-L. B. T.-L. C. (Second E. Riekkola, Eds. Elsevier, 2017, pp. 417–429.
- [132] "¿Qué es la HPLC y Cómo Funciona? - SCIENCE UNFILTERED." <https://phenomenex.blog/2017/12/18/que-es-la-hplc/> (accessed Sep. 09, 2020).
- [133] M. Lorenzo Y. Pico, "Chapter 2 - Gas Chromatography Mass Spectroscopy Techniques for the Detection of Chemical Contaminants Residues in Foods," in *Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology Nutrition*, D. Schrenk A. B. T.-C. C. R. in F. (Second E. Cartus, Eds. Woodhead Publishing, 2017, pp. 15–50.
- [134] "Cromatografía de gases GC-MS - ISASA Latam." <http://www.isasalatam.com/cromatografia/gc-ms/> (accessed Sep. 09, 2020).
- [135] "GC-MS," doi: 10.4322/sc.2012.010.

Anexos

Dirección General de Bibliotecas UAQ

A1 Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood

En los procesos de catálisis heterogénea el fenómeno de preadsorción se puede representar por medio del uso de modelos cinéticos. El modelo de Langmuir-Hinshelwood asume seis puntos durante este tipo de procesos [102]:

- 1) En el equilibrio el número de puntos de adsorción es fijo.
- 2) Por punto superficial solo un sustrato se puede unir.
- 3) La energía de adsorción es idéntica para cada punto e independiente del grado de recubrimiento superficial.
- 4) Los grupos adsorbidos adyacentes no interaccionan.
- 5) La velocidad de reacción es mayor que la de cualquier otro proceso químico subsecuente.
- 6) No existe un bloqueo irreversible de los sitios activos que se unen a los sustratos.

Con lo expuesto anteriormente la cobertura superficial (θ), se puede relacionar con la concentración inicial del sustrato (C) y la constante de adsorción aparente en el equilibrio (K), mediante la ecuación 18:

$$\theta = \frac{KC}{(1 + KC)} \quad (18)$$

La velocidad de formación de producto puede ser descrita por la ecuación 19:

$$r_{LH} = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{(1 + KC)} \quad (19)$$

Donde k es la constante aparente de reacción que ocurre en el lugar de activo de la superficie fotocatalítica [103].

La linealidad de la representación recíproca de n_{LH} frente al inverso de la concentración casi siempre valida este modelo cinético, donde el inverso de la constante aparente es la ordenada en el origen y el inverso de kK es la pendiente.

La linealidad de este modelo ha llevado a concluir que la descomposición fotocatalítica ocurre completamente sobre la superficie del fotocatalizador [102].

Con esto es posible obtener una expresión que modele la velocidad de reacción.

Aunque el modelo L-H evita la necesidad de usar fórmulas matemáticas complejas para describir la superficie activa, este tiene algunas limitantes. En el caso de reacciones que involucren una competición entre dos o más productos por un punto de adsorción, se ha sugerido la ecuación 20:

$$r_{LH} = \frac{kKC}{(1 + KC + \sum K_i C_i)} \quad (20)$$

Donde i son las especies que compiten por un centro activo.

A pesar de que la preadsorción es un requerimiento necesario para la asunción del modelo L-H, un amplio rango de reacciones pueden ser descritas en estos términos, aunque se parta de diferentes afinidades entre los sustratos y las superficies fotocatalíticas.

A2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica que genera imágenes de la superficie y sección transversal a una resolución nanométrica. Con esta técnica se puede ver en película delgadas la interacción entre el sustrato y la película, así como sus defectos puntuales.

Esta técnica usa una sonda de electrones con energías superiores a los 40 KeV, esta se enfoca sobre la superficie de la muestra y la sonda hace un recorrido sobre la muestra de forma de barrido o un patrón de líneas paralelas[104]. Al impactar los electrones sobre la superficie ocurren algunos fenómenos entre los más importantes se encuentran, la emisión de electrones secundarios con energías muy bajas apenas algunas décimas de eV y el otro fenómeno son los electrones retro dispersados del haz primario. La intensidad de estos dos tipos de electrones se ve alterada fácilmente cuando el ángulo del rayo que se usa para golpear la superficie varía o a las características topográficas de la muestra. La corriente que se emite es colectada y amplificada, la variación de estas señales se interpreta como un cambio de brillo en la imagen [105], [106].

La magnificación que se produce por el microscopio es la razón entre las dimensiones de la imagen final y el campo barrido sobre la muestra. Usualmente este rango de magnificación del SEM se encuentra entre 10 y 200000 X, y su resolución es entre los 4 y 10 nm [104].

El dispositivo SEM funciona de la manera en la cual se esquematiza en la Figura A1

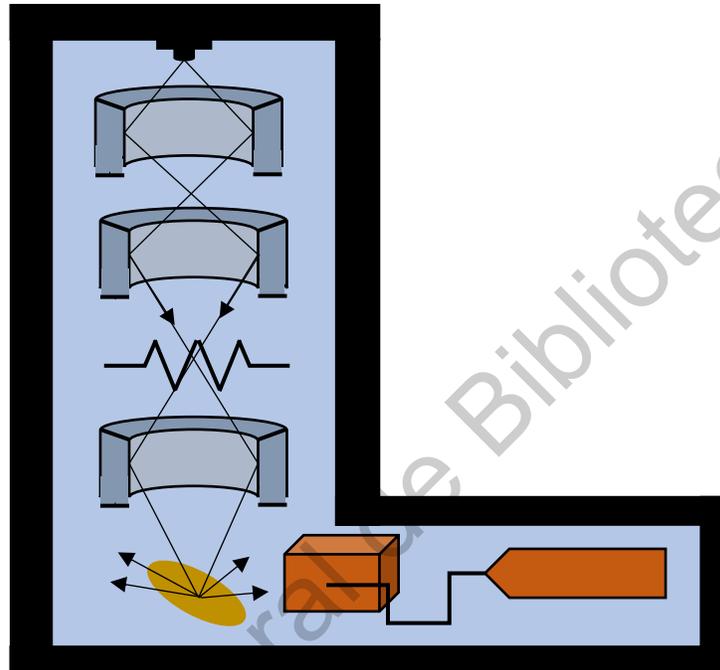


Figura A1 Diagrama de los componentes un microscopio electrónico de barrido. Adaptación de la referencia 100

- 1) Un cañón de electrones produce un haz monocromático de estos.
- 2) El haz se condensa en el primer lente con el fin de poder controlar la corriente, este lente también sirve como apertura del rayo para eliminar a los electrones que tengan un ángulo superior al deseado.
- 3) El segundo lente condensador sirve para definir aún más el haz en este se obtiene un rayo definido, muy delgado y coherente.
- 4) Una apertura objetivo hace una eliminación de los electrones que no se encuentran contenidos en el haz.
- 5) Después unas bobinas mueven este haz para poder hacer el barrido de la muestra, la velocidad de este movimiento depende de la velocidad de barrido asignada, generalmente se encuentra en el orden de los microsegundos.
- 6) La lente final, enfoca el haz en escaneo sobre la parte de la muestra seleccionada.
- 7) Las interacciones que se generan al golpear la muestra son detectadas por varios instrumentos (electrones secundarios, electrones retro dispersados, electrones Auger, rayos X entre otros).

- 8) Antes de que el rayo se mueva a otro punto en la muestra, los detectores contabilizan el número de interacciones y generan pixeles en la pantalla, este número de pixeles está determinado por la intensidad de tales interacciones.
- 9) Este proceso se repite hasta que toda la muestra es escaneada y se repite de nuevo para obtener una mejor imagen.

A3 Espectroscopia de rayos X dispersados (EDS)

La espectroscopia de rayos X dispersados (EDS por sus siglas en inglés) es una prueba que se emplea para determinar la composición elemental de la muestra. Esta técnica se encuentra integrada en los microscopios SEM [106], ya que se aprovecha la energía que se emite de los rayos X generados por la interacción haz-muestra, esta cuantificación es posible debido a que cada átomo que es excitado por el haz de electrones primario emite otro haz característico de rayos X cuya energía contenida es única para cada elemento, y con esto se puede establecer cuál es la identidad de los átomos que componen a la muestra.

Un espectro de EDS normalmente muestra señales que corresponden a los niveles de energía para los cuales la mayoría de los rayos X han sido recibidas [106]. Cada señal obtenida corresponde a un átomo en específico, es decir corresponde a un único elemento presente en el sólido que se está analizando, las posiciones de los picos corresponden a un análisis cualitativo de la composición de la muestra, mientras que la intensidad de estas representa las concentraciones de los elementos presentes.

El cálculo de la concentración requiere de las mediciones netas de las cuentas y de las variables medidas que la afecten. Cuando ya se tienen identificados los elementos presentes en la muestra, y las energías de estos llegan a traslaparse, pero no coinciden del todo es posible hacer una de convolución y así obtener las concentraciones respectivas. Los resultados cualitativos se determinan siempre respecto al porcentaje de concentraciones de masa [106].

A4 Espectroscopia de electrones fotogenerados por rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X también conocida como espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA por sus siglas en inglés) es la técnica de análisis superficial más utilizada debido a que puede ser aplicada en una amplia gama de materiales y provee información cuantitativa y química de la superficie [107]. El análisis más básico de dicha técnica permite la obtención de la información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en la superficie, excepto el hidrógeno y el helio. Con análisis más sofisticados, se puede obtener información de la organización y morfología de la superficie del material a analizar [107], [108].

La versatilidad de esta técnica se ve reflejada en los datos que se pueden obtener de los primeros 10 nm de la superficie:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H y Helio) en concentraciones mayores al 0.1%.
- Información sobre el entorno molecular: estados de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Información sobre estructuras aromáticas o insaturadas con base en transiciones electrónicas.
- Datos sobre grupos orgánicos utilizando reacciones de derivatización.
- Perfiles de profundidad de 10 nm no destructivos y destructivos de profundidades de más de cientos de nanómetros.
- Estudio sobre superficies hidratadas.

Esta técnica es sensible a la superficie debido al bajo camino libre medio inelástico de los electrones. De igual manera esta espectroscopía requiere de una fuente monocromática de rayos X [109].

Para comprender la técnica de XPS se tiene que comprender el efecto fotoeléctrico y de fotoemisión. Cuando un fotón incide con la materia pueden ocurrir diferentes fenómenos (Figura A2):

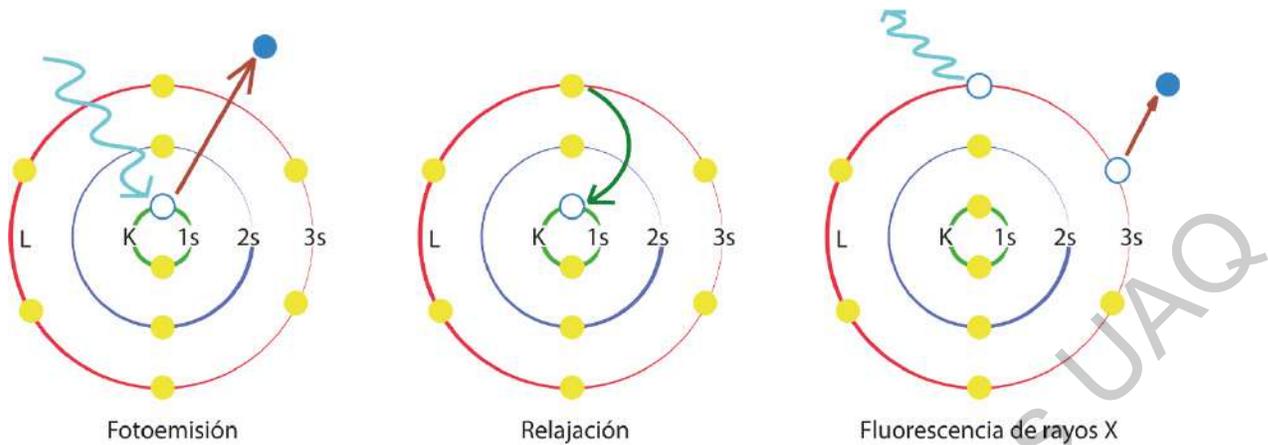


Figura A2 Casos de interacción del fotón con la materia. Adaptación de la referencia 105

- El fotón atraviesa sin interacción alguna.
- El fotón es dispersado por un electrón de un orbital atómico lo que produce una pérdida de energía.
- El fotón interacciona con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo incidido.
- Otro proceso es la dispersión de Compton. Este fenómeno es la dispersión de un fotón como consecuencia de la interacción con una partícula cargada. Parte de la energía del fotón es transferida al electrón.

El efecto fotoeléctrico (Figura A3) se basa en la emisión de electrones posterior a la excitación de los electrones de valencia como consecuencia de la interacción de estos con fotones incidentes. Debido a la naturaleza de la dispersión de los electrones en los gases, esta técnica requiere de un ultra-alto vacío [108], [109].

El proceso de fotoemisión relacionado con el proceso fotoeléctrico se rige bajo el siguiente balance energético (ecuación 21):

$$E_c = h\nu - E_B - \Phi \quad (21)$$

Donde:

E_c = Energía cinética del electrón.

$h\nu$ = Energía de la radiación de rayos X.

E_B = Energía de enlace.

Φ = Función de trabajo fotoeléctrica. Esta representa la energía mínima requerida para remover un electrón de la capa de valencia.

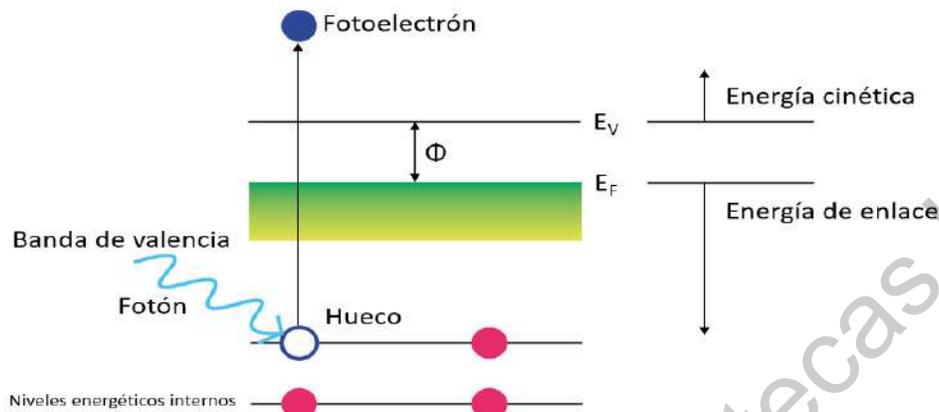


Figura A3 Esquematización del efecto fotoeléctrico

A5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se basa en el análisis de luz dispersa debida a colisiones inelásticas las cuales se generan cuando una muestra es irradiada por un haz de luz monocromática, la luz que se dispersa tiene corrimientos característicos con frecuencia específica [110].

Esta técnica es útil ya que posee una sensibilidad al espesor de la película por debajo de algunos nanómetros de monocapas del material, así como su información variable de profundidad, con esto es posible realizar un estudio no destructivo de la muestra por debajo de su superficie algunos nanómetros debajo de esta; también es posible llevar a cabo un análisis en regiones profundas por debajo del rango de los micrómetros [111], [112]. La información que se obtiene por esta técnica incluye la dinámica de redes al igual que las propiedades electrónicas, la primera refleja la información estructural, así como la identificación de compuestos y materiales, incluyendo las fases reactantes en las interfases, así como aspectos de la composición de compuestos mixtos, orientación de las capas, estrés estructural y su cristalinidad [113].

El análisis Raman se hace incidir un haz de frecuencia ν_0 , la luz dispersa de la misma frecuencia que el incidente se denomina dispersión de Rayleigh y la pequeña porción dispersada inelásticamente se denomina dispersión Raman. Si el fotón que se dispersa tiene una frecuencia menor al incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, el fotón dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce una dispersión Stokes [114]; si el fotón que es dispersado sale con una frecuencia mayor a la que incide la transferencia energética se da de la molécula al fotón dispersándose con una energía de $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión anti-Stokes [114] (Figura A4).

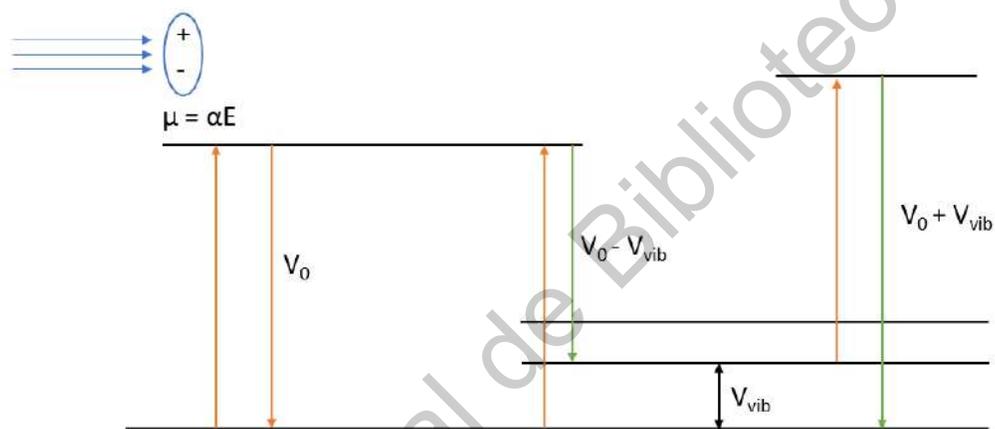


Figura A4 Tipos de dispersión en la microscopia Raman.

Las bandas Raman Stokes con originadas por moléculas en el estado vibracional base. En el equilibrio se asume una distribución de Boltzmann, por lo que la mayor población de vibraciones de moléculas en estado basal resulta ser una señal con mayor intensidad de la dispersión Stokes en comparación con la anti-Stokes [113].

Aunque las posiciones de las bandas Raman no son dependientes de la frecuencia de la radiación incidente, sus intensidades relativas si son dependientes porque las intensidades en las bandas son proporcionales a la cuarta potencia de la frecuencia de la luz incidente.

El fenómeno de dispersión se da cuando el haz de luz incide sobre una molécula, el campo eléctrico oscilante de la radiación incidente provoca una oscilación de la densidad electrónica en la molécula, efecto que se manifiesta por la aparición de un

momento dipolar eléctrico oscilante inducido que actúa como fuente de radiación. De lo contrario, así a la dispersión Rayleigh y Raman [111]–[113].

A6 Espectroscopia de retrodispersión de Rutherford

La espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS) es una técnica dirigida a determinar las propiedades de películas delgadas en materiales de investigación. El principio básico se fundamenta en la cinética para colisiones binarias [115]. En la técnica un rayo de partículas conocidas (iones) con masa M_1 y energía E_0 es forzado a colisionar a la muestra que contiene partículas de masa M_2 (Figura A5).

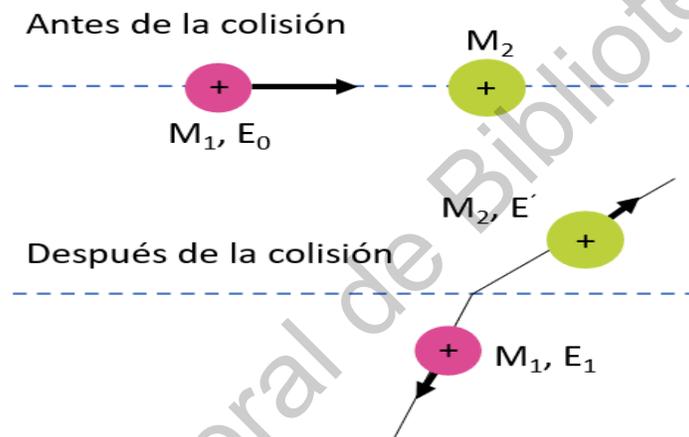


Figura A5 Esquema de la colisión de partículas durante el análisis de RBS. Adaptación de la referencia 111

Posteriormente a la colisión se detecta la energía E_1 y el ángulo de retrodispersión Θ de la partícula incidente (M_1). Con la ayuda de las leyes de la conservación de la energía y el momentum, es posible deducir la masa de las partículas objetivo (M_2) [115]. Además, como consecuencia de que la probabilidad de dispersión con un ángulo determinado puede conocerse con la sección transversal de Rutherford, es posible estimar la abundancia de partículas M_2 en la muestra al tomar en cuenta el rendimiento de dispersión de partículas M_1 en un cierto ángulo cubierto por el detector del equipo [116].

La configuración típica para la retrodispersión de Rutherford consiste en un acelerador de partículas que es el encargado de suministrar un haz coherente de

baja masa de iones en el rango de los MeV. Los iones son transportados a un sistema de vacío y en la terminal de alto voltaje los electrones son arrancados y la partícula queda cargada positivamente. Posteriormente son repelidos por el alto potencial positivo y se incrementa la energía de este. Por último, el rayo es analizado y dirigido al cámara objetivo. El diámetro del haz es de aproximadamente de un milímetro en el blanco [117].

El detector, un detector de barrera de superficie, se monta normalmente en un ángulo de retrodispersión Θ , por ejemplo, un ángulo de 170° con respecto al haz incidente. A medida que las partículas incidentes penetran la matriz objetivo, algunas partículas experimentan la fuerza Coulómbica con respecto a los núcleos de los átomos del blanco y presentarán una desviación de su trayectoria. Estas colisiones se gobiernan por la sección transversal de Rutherford [115].

A7 Espectroscopia de UV-vis

La espectroscopia de absorción en el rango ultravioleta-visible (UV-vis) es la medida de la atenuación de un haz después de que este pasa a través de una muestra o después de la reflexión de una superficie de la muestra [118]. Esto se origina porque la luz en los rangos UV y la región visible es lo suficiente es suficientemente energética para poder excitar los electrones desde su estado basal a uno de mayor energía. Los espectros que se obtienen tienen limitantes para poder ser usados en la identificación de la muestra, pero si pueden ser usados para mediciones cuantitativas [119]–[121].

El funcionamiento de un sistema de espectroscopia UV es sencillo. Un haz de luz (UV o visible) se separa en sus longitudes de onda por medio de una rejilla de difracción o por un monocromador, cada haz cada haz resultante de esta difracción se divide en dos, ambos haces poseen la misma intensidad, uno de los haces traspasa una muestra la cual es la que se mide, el otro haz pasa por el sustrato base (referencia), las intensidades que pasan son censados por un detector y comparados con el fin de ver la diferencia en las intensidades [118].

La intensidad que pasa por la referencia I_0 , la otra intensidad I , es la que pasa por la muestra a analizar. La fuente de luz generalmente es una lámpara de deuterio para generar los haces de UV y para la región visible se usa una lámpara de tungsteno-halógeno, el detector es un fotodiodo, un fototubo o un fotomultiplicador.

Experimentalmente lo que se mide es la absorbancia o transmitancia, pero estas están relacionadas con el coeficiente de absorción. Cuando un haz incidente en una superficie, una parte de este se refleja y otra porción no reflejada por el material se define por la ecuación 22 [118]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (22)$$

Donde I es la intensidad del haz que se transmite, I_0 es la intensidad del haz incidente. Por otra parte, la transmitancia óptica del material se define como la fracción de la radiación transmitida e incidente (Figura A7) [118].

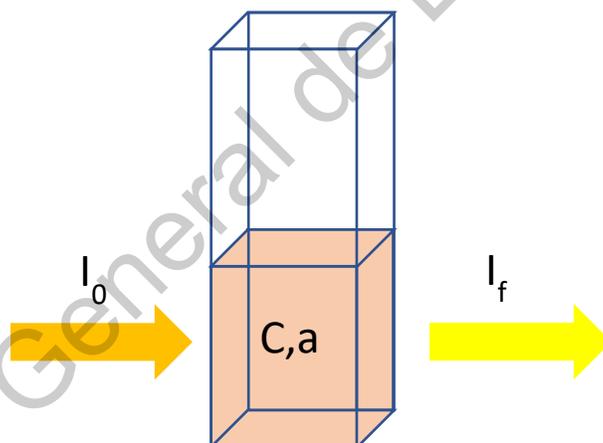


Figura A6 Interacción de la energía con la materia durante el análisis de espectroscopia UV-vis.

La fracción del haz absorbido está relacionado con el espesor de la muestra y a la manera en la que interaccionan los fotones con la materia. La intensidad del haz después de que atraviesa una distancia determinada de la muestra, se da por la ecuación 23:

$$I(x) = I_0 e^{-ax} \quad (23)$$

Donde a es el coeficiente de absorbancia del material.

A8 Espectroscopia de fotoluminiscencia

La espectroscopia de fotoluminiscencia es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra, se basa en hacer pasar luz (generalmente UV) para excitar los electrones de las moléculas, provocando una emisión de luz de menor energía [122].

Las moléculas poseen distintos niveles energéticos, dentro de estos existen distintos modos vibracionales, de estos modos es lo que se mide en este tipo de técnica, ya que se trata de medir la excitación de un estado basal a uno de mayor energía.

Así que durante el análisis de la muestra primero se excita la muestra mediante la absorción de un fotón de luz, desde su estado basal a otro estado electrónico excitado, el movimiento entre moléculas causa colisiones y por tanto pérdida de modos vibracionales hasta el punto de alcanzar solo el estado vibracional más bajo de ese estado electrónico excitado [123].

Al momento en que la molécula vuelve a su estado basal emite un fotón con cierta energía y una frecuencia específica, así que, si se recolecta la información de estas frecuencias y sus intensidades, se puede determinar la estructura de los diferentes niveles vibracionales [119], [124].

Para diferenciar los fenómenos de fotoluminiscencia se requiere definir los conceptos de spin-electrón y estados excitados singulete/triplete, el primero se determina por el principio de exclusión de Pauli, ya que establece que un átomo no puede tener un electrón con los mismo números cuánticos [122], [125], por eso es que no debe existir más de dos electrones en un mismo orbital y al estar en el mismo orbital sus spin debe ser opuesto, es decir, deben estar apareados; cuando una molécula tiene todos sus electrones apareados no tiene actividad magnética (material diamagnético) es decir no se ven afectados por un campo magnético externo que pueda atraerlos o repelerlos [123].

Por el contrario, cuando se tiene un electrón desapareado, la molécula posee un momento magnético y si se ve afectada por un campo magnético externo.

Para los estados singletes y tripletes, se dice que si todos los electrones se encuentran apareados se le llama estado singlete y cuando la molécula se somete a un campo magnético externo no hay desdoblamiento de niveles energéticos [122].

Cuando un electrón de la molécula se ve excitado a un nivel energético mayor se forma un estado singlete o triplete. En el primer caso cuando se tiene un estado singlete excitado, el spin del electrón promocionado continúa apareado con el electrón del estado fundamental; sin embargo, en el estado triplete los espines de los electrones están desapareados (Figura A7) [124], [125].

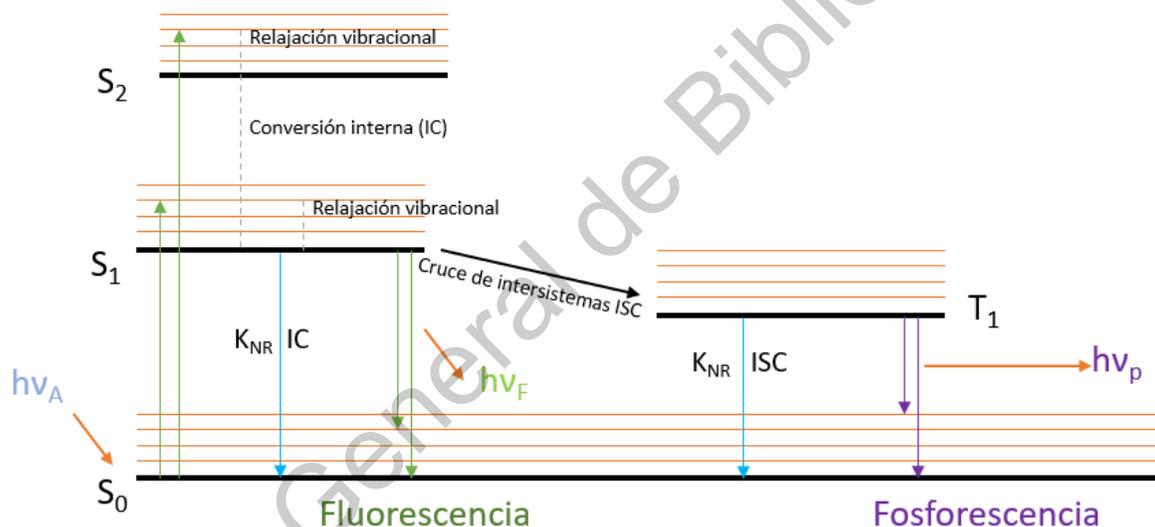


Figura A7 Diagrama electrónico de las excitaciones de los niveles energéticos y sus procesos (fluorescencia y fosforescencia)

Otro proceso que se debe tomar en cuenta para este fenómeno son las velocidades de adsorción del fotón que se encuentra en el orden de 10^{-15} a 10^{-14} s, pero la emisión de fluorescencia es significativamente más lenta [122]. El tiempo de vida del estado excitado se relaciona inversamente con la absorptividad molar del pico de absorción correspondiente al proceso de excitación. Para valores de absorptividades molares entre 10^3 y 10^5 , los tiempos de vida del estado excitado son en los intervalos de 10^{-9} a 10^{-7} s. Para los sistemas que no son tan absorbentes las velocidades de emisión son mayores, están en los rangos de 10^{-6} a 10^{-5} s [122]. En consecuencia,

la velocidad de una transición triplete a singulete toma menos tiempo que la que corresponde a la transición singulete a triplete, por lo que una emisión de fosforescente toma más tiempo entre 10^{-4} a 1 s [122].

A9 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas más empleadas para estudiar mecanismos de reacción, ya que provee información rápida acerca del comportamiento redox de las especies, de las reacciones que suceden en el sistema y en la determinación de parámetros termodinámicos. La señal de esta técnica es de tipo triangular, en donde a un número n de ciclos sobre el electrodo estacionario, estático y en régimen de difusión pura [126].

Este ciclo suele repetirse varias veces, en el cual los potenciales donde existe un cambio de dirección de barrido reciben el nombre de potencial inverso (E_i) [126]. Estos intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores de oxidación y reducción que se controlan por la difusión de los analitos. En consecuencia, se obtiene un voltamperograma cíclico, el cual grafica la corriente obtenida por el potencial aplicado. En la Figura A8 se esquematiza la forma estándar de un voltamperograma cíclico y sus partes principales [127].

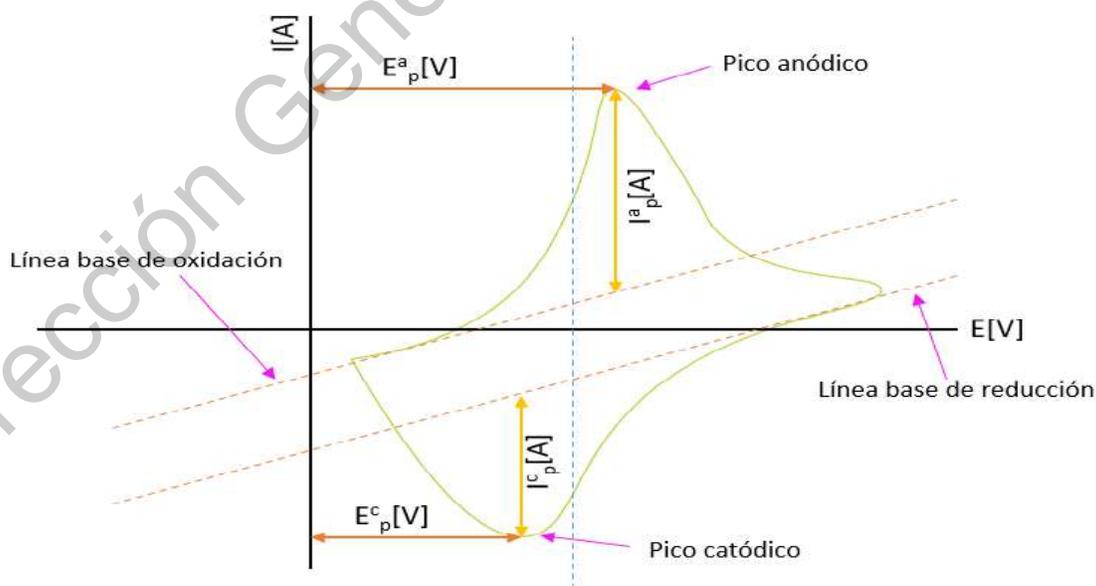


Figura A8 Esquema de los componentes en la señal obtenida en una voltamperometría cíclica. Adaptada de la referencia 123

Los parámetros de un voltamperograma cíclico son:

E_p^c = potencial de pico catódico

E_p^a = potencial de pico anódico

i_p^c = intensidad de corriente de pico catódico

i_p^a = intensidad de corriente de pico anódico

En esta técnica es posible electrolizar una especie y a su vez invertir dicho potencial con el fin de comprobar la generación del par redox [128]. Así con esto, se pueden estudiar los mecanismos de reacción, cuando se varía la velocidad de barrido puede estudiarse la cinética de las reacciones que se llevan a cabo o detectar especies intermedias [126].

La ecuación de Randles-Sevcik (ecuaciones 24 y 25) establece una proporcionalidad entre el perfil de la corriente obtenida por el barrido del ciclo, la intensidad de corriente, concentración y velocidad de barrido:

$$i_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (24)$$

$$i_p = (2.69 * 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (25)$$

i_p = intensidad de corriente de pico [A]

n = número de electrones transferidos

A = área superficial del electrodo [cm^2]

D = coeficiente de difusión de la especie electroactiva [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]

C = concentración de la especie electroactiva [mol cm^{-3}]

v = velocidad de barrido [Vs^{-1}]

Para un sistema reversible, al graficar la corriente en función de la raíz de la velocidad de barrido se obtiene una recta la cual brinda información del número de electrones transferidos o el valor del coeficiente de difusión de la especie electroactiva [127].

Para el caso de los procesos irreversibles la ecuación de R les-Sevcik se modifica por los términos cinéticos (ecuación 26) [128].

$$i_p = (2.99 * 10^5) \alpha^{1/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (26)$$

Un criterio que se ocupa de primera instancia la reversibilidad de un sistema se obtiene al analizar el coeficiente de la corriente anódica vs la catódica debe ser igual a la unidad para una electroreducción y para una electrooxidación la división debe ser al revés, pero igual debe dar la unidad.

El potencial medio de onda ($E_{1/2}$) se aproxima el valor del potencial normal condicional (E^0) para un sistema reversible (ecuación 27), de acuerdo con la siguiente reacción [128]:

$$E^0 \cong E_{1/2} = \frac{(E_p^c + E_p^a)}{2} \quad (27)$$

Esta ecuación se cumple siempre y cuando los coeficientes de difusión de las especies involucradas sean cercanos y así puedan eliminar el término logarítmico de la ecuación 28 [128]:

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{Red}^{1/2}}{D_{Ox}^{1/2}} \right) \quad (28)$$

Si el sistema de reacción es reversible, este es lo suficientemente rápido para que las concentraciones tanto de los reactivos y productos en la superficie del electrodo muestran un comportamiento en el cual el pico anódico y catódico presentan una diferencia constante (ecuación 29) [128]:

$$\Delta E = E_p^a - E_p^c = \frac{2.22RT}{nF} = \frac{57 \text{ mV}}{n} \quad (29)$$

Para sistemas irreversibles la velocidad de barrido es fundamental, ya que estos dependen de este parámetro, y se involucran los términos de E^0 y v (ecuación 30) [128].

$$E_p^c = E^0 - \frac{RT}{\alpha Fn} \left[0.78 + \ln \left(\frac{D^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (30)$$

Cuando un sistema es irreversible la gráfica $E_p = f(\ln(v))$, para el pico anódico o catódico, se genera una línea recta cuya ordena al origen corresponde al valor de E^0 . La pendiente de esta recta es $\frac{1.15RT}{\alpha n}$ o $\frac{30 \text{ mV}}{\alpha n}$ a 25°C por cada incremento de 10 en la velocidad de barrido [126], [128].

Un criterio rápido para determinar α (ecuación 31) se basa en la diferencia entre el potencial de pico (E_p) y el potencial a la mitad de la altura de pico ($E_{p/2}$) [128].

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{1.857RT}{\alpha nF} = \frac{47.7 \text{ mV}}{\alpha n} \quad (31)$$

Por último, se puede evaluar la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones, k^0 , (considero la electroreducción y la electrooxidación) usando la combinación de corriente de pico y el potencial normal condicional redox según la aproximación de Butler-Volmer (ecuaciones 32 y 33) [128]:

$$i_p^a = 0.227nFAC_{ox}k^0 e^{[-\alpha n f / (E_p - E^0)]} \quad (32)$$

$$i_p^c = 0.227nFAC_{red}k^0 e^{[(1-\alpha)n f / (E_p - E^0)]} \quad (33)$$

Donde $f = \frac{F}{RT}$ en unidades de $[V^{-1}]$. Una gráfica de $\ln i_p = f(E_p - E^0)$ determinada a diferentes velocidades de barrido para producir una recta con la pendiente $-\alpha n f$ y una intercepción proporcional a k^0 [127], [128].

A10 Cromatografía líquida de alta resolución

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC por sus siglas en inglés) es una técnica que engloba un conjunto de técnicas de análisis, que se basan en la separación de componentes que hay en una mezcla y posteriormente detectarlos [129]. Aunque hay una gran variedad de esta técnica, en todas se tiene la constante de que se requiere una fase móvil, la cual es un fluido que arrastra a la muestra con un flujo constante de presión proporcionado por una bomba, este flujo llega hasta la columna, la cual se denomina fase estacionaria [129], [130].

Los componentes de la mezcla tienen diversas interacciones con la fase móvil y la fase estacionaria. Así, los componentes de la mezcla atraviesan la fase estacionaria a diferentes velocidades y se separan a diferentes tiempos, Luego el detector cuantifica estos compuestos, ya sea por concentración o por el tipo de compuesto (Figura A9) [130].

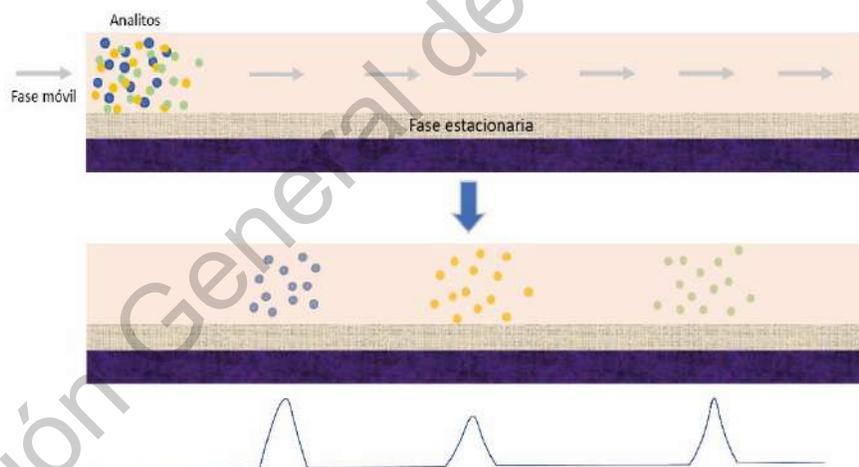


Figura A9 proceso de separación y cuantificación de los componentes de una mezcla. Adaptación de la referencia 126

Los principales mecanismos de interacción que se presentan en la fase estacionaria son

- Adsorción superficial.
- Partición.
- Intercambio iónico.
- Exclusión molecular.

Algunas de las características que esta técnica ofrece es que cuenta con una gran selectividad, cuenta aparte con una gran sensibilidad, el tiempo de análisis es corto y es un proceso completamente reproducible [130].

Los parámetros que se deben tomar en cuenta durante la técnica son la naturaleza de la fase estacionaria, el tamaño de partícula, la composición y flujo del eluyente y el tipo de detector que se empleara [129], [130].

La fase estacionaria sólida logra hacer una separación debido a la diferencia en la solubilidad y por la retención por adsorción de la mezcla de solutos.

Normalmente las fases estacionarias más comunes están compuestas por un 90% de sílica y por un 10% de alúmina, para facilitar la separación de los componentes de la mezcla se debe conseguir que la fase móvil la cual contenga poder de elución y a su vez sea selectiva, normalmente se utiliza un disolvente polar unido a otro el cual sea más activo.

La separación que se da de los componentes de la mezcla se basa en la distribución de los solutos entre la fase móvil y la estacionaria, la cual debe ser inmisible, y así se provoca que la distribución sea por la diferencia de solubilidad [129]–[131].

Para este proceso ocurren tres interacciones, las cuales son:

- Hidrofóbicas
- Polares
- Iónicas

Las interacciones hidrofóbicas son débiles y transitorias entre una fase estacionaria no polar y las moléculas [132].

Las interacciones polares ocurren en los grupos funcionales de los analitos, la interacción ocurre por medio de enlaces de hidrogeno y dipolo-dipolo. Al igual que con las interacciones hidrofóbicas son débiles y transitorias [132].

Las interacciones iónicas son lentas pero muy fuertes en comparación con las dos anteriores, por tal razón al ocurrir un intercambio iónico la interacción con el analito puede variar y hacer que el proceso ocurra más rápido o lento [132].

Adicionalmente a estas interacciones factores como la selectividad estérica y la forma de la molécula en ocasiones también son factores que contribuyen a las interacciones.

Con esto, las especies que presentan una mayor atracción por la fase estacionaria son las que más tiempo quedarán retenidas y las moléculas que presentan mayor afinidad por la fase móvil son las primeras que se separan de la mezcla.

A11 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

La técnica de cromatografía de masas puede conseguir un alto grado de separación de mezclas complejas, pero una vez separado, detectados y cuantificados los componentes presentes en la muestra, el único dato que sirve para su identificación es el tiempo de retención obtenidos, esto resulta ser poco útil cuando se tiene un número elevado de componentes [133].

A su vez, la espectroscopia de masas puede identificar con una gran certeza cualquier sustancia pura, pero normalmente no es capaz de identificar los componentes individuales en una mezcla, debido a la complejidad del espectro, y que tiene superposición en las señales generadas.

Esto ofrece muchas ventajas en el uso de GC/MS para el análisis de compuestos, como su capacidad para separar mezclas complejas, cuantificar e identificar analitos y determinar niveles de trazas de contaminación orgánica [134].

El análisis comienza poniendo la muestra a analizar en el cromatógrafo de gases, en el cual la muestra se volatiliza haciendo que se obtenga la fase gaseosa de esta y proceder a la separación de sus componentes por medio de una columna capilar que funciona como fase estacionaria y un gas inerte que sirve de fase móvil, lo cual facilita la separación y elución de los componentes de la mezcla [134].

Después los componentes salen de la columna y se ionizan debido al espectrómetro de masas, una vez ionizadas, estas se aceleran a través del analizador de masa, el cual es un cuadrupolo o bien una trampa de iones, en esta parte los iones se separan en función de sus relaciones masa/carga [134], [135].

Al finalizar este proceso se realiza una detección y análisis de los iones, el cual arroja un espectro con picos compuestos que están en función de la relación masa/ carga el proceso completo de la técnica se muestra en la Figura A10.



Figura A10 esquema del proceso de análisis GC-MS. Imagen recuperada y adaptada de <http://doi.editoracubo.com.br/10.4322/sc.2012.010>

Dirección General de Bibliotecas UAQ